

**VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ -
TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA**
HORNICKO-GEOLOGICKÁ FAKULTA
Institut environmentálního inženýrství

Porovnání koncentrací jednotlivých PAU ve výstupní odpadní vodě z BČOV

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor práce:
Vedoucí práce:

Kamila Schlucknerová
doc. Ing. Daniela Plachá, Ph.D.

2014

VŠB – TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY
Institute of environmental engineering

**Comparison of individual PAH
concentrations in output waste water from
biological waste water treatment**

BACHELOR'S THESIS

Author:
Supervisor:

Kamila Schlucknerová
doc . Ing. Daniela Plachá, Ph.D.

2014

Zadání bakalářské práce

Student: **Kamila Schlucknerová**
Studijní program: B2102 Nerostné suroviny
Studijní obor: 3904R005 Environmentální inženýrství
Téma: **Porovnání koncentrací jednotlivých PAU ve výstupní odpadní vodě z BČOV**
Comparison of individual PAH concentrations in output waste water from biological waste water treatment

Zásady pro vypracování:

1. Úvod
2. Vliv PAU na hydrosféru
3. Výskyt PAU v odpadních vodách koksovny Arcelor Mittal a.s.
4. Srovnání naměřených koncentrací PAU v odpadní vodě 2011-2013
5. Diskuze
6. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

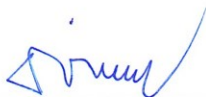
1. Qi W, Liu H, Pernet-Coudrier B, Qu J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater, WWTPs effluents and in the recipient waters of Beijing, China. Environ Sci Pollut Res Int. 2013 Jun;20(6):4254-60.
2. Wanhui Zhang, Chunhua Feng, Chaohai Wei, Bo Yan, Chaofei Wu, Ning Li. Research Article, Identification and characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in coking wastewater sludge. Journal of Separation Science, Volume 35, Issue 23, pages 3340–3346, December 2012
3. Douben P.E.T. PAHs: An Ecotoxicological Perspective, 2003, J. Wiley, pp. 380

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Daniela Plachá, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2013

Datum odevzdání: 30.04.2014



prof. Ing. Vojtech Dirner, CSc.
vedoucí institutu




prof. Ing. Vladimír Slivka, CSc., dr.h.c.
děkan fakulty

PROHLÁŠENÍ

- Celou bakalářskou práci včetně příloh, jsem vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.
- Byla jsem seznámena s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé bakalářské práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Souhlasím s tím, že bakalářská práce je licencována pod Creative Commons Attribution - NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence, je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu o komerční využití z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu komerčnímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne 30.4.2014

Kamila Schlucknerová



ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá polycyklickými aromatickými uhlovodíky ve výstupní odpadní vodě biologické čistírny odpadních vod (BČOV). V první části práce je popsána podrobnější charakteristika polycyklických aromatických uhlovodíků, jejich vliv na hydrosféru a legislativa v oblasti PAU. Druhá část práce se zabývá charakteristikou závodu 10 - Koksovny Arcelor Mittal a.s. a BČOV. Jsou zde popsány odběry vzorků PAU v odpadních vodách Koksovny Arcelor Mittal a vyhodnoceny výsledky koncentrací PAU a jejich srovnání v letech 2011-2013.

Klíčová slova: polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU), biologická čistírna odpadních vod (BČOV), hydrosféra, odpadní voda, koksovna

ABSTRACT

The bachelor thesis deals with polycyclic aromatic hydrocarbons in output sewage water of biological sewage plant (BČOV). The first part describes the detailed characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons, their impact on the hydrosphere and legislation in the field of PAH. The second part deals with the characteristics of the Coke Oven Plant in Arcelor Mittal and BČOV. There are described samplings of PAH in sewage water of Coke Oven Plant in Arcelor Mittal and evaluated the results of PAH concentrations and their comparison in 2011-2013.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), biological sewage water plant, hydrosphere, sewage water, coking plant



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Tato práce byla vypracována v rámci projektu Nanotechnologie – báze pro mezinárodní spolupráci, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/20.0074 podpořeného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost, financovaného ze strukturálních fondů EU a státního rozpočtu ČR.

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí mé bakalářské práce doc. Ing. Daniele Plaché Ph.D. za odborné vedení, metodickou pomoc, odborné rady a doporučení. Rovněž děkuji Ing. Kazimíru Lukoszovi, který mi poskytl potřebná data. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat celé mé rodině, která mě podporovala při řešení a psaní bakalářské práce.

OBSAH

1	ÚVOD.....	1
2	VLIV PAU NA HYDROSFÉRU	2
2.1	Důvody sledování PAU v hydrosféře	2
2.2	Charakteristika PAU	2
2.3	Fyzikálně chemické vlastnosti PAU	3
2.4	Klasifikace PAU.....	4
2.5	Použití PAU	4
2.6	PAU v hydrosféře – zdravotní aspekty	6
2.7	Zdroje PAU a jejich vstup do hydrosféry	7
2.7.1	Zdroje PAU v životním prostředí	7
2.7.2	Vstup PAU do hydrosféry.....	8
2.8	Distribuce PAU v hydrosféře	9
2.8.1	PAU v povrchových vodách	9
2.8.2	PAU v sedimentech	9
2.9	Toxické účinky PAU	10
2.10	Legislativa v oblasti PAU	10
2.10.1	Legislativa EU	10
2.10.2	Legislativa ČR	11
2.10.3	Legislativní opatření na snížení znečištění vod	11
3	VÝSKYT PAU V ODPADNÍCH VODÁCH KOKSOVNY ARCELORMITTAL	
A.S. 13		
3.1	Charakteristika závodu 10-Koksovna	13
3.1.1	Produkty závodu 10-Koksovna.....	14
3.1.2	Vody v závodě 10-Koksovna.....	14
3.2	Kanalizační řád.....	15
3.3	Kanalizační řád města Ostravy.....	16
3.3.1	Seznam látek, které nesmí vniknout do kanalizace	17
3.4	Biologická čistírna odpadních vod závodu 10-Koksovna.....	18
3.4.1	Technický popis BČOV	18
3.4.2	Funkce BČOV.....	19
3.5	Kontrola jakosti vypouštěných odpadních vod	21
3.6	Charakteristika odpadní fenolčpavkové vody	22

3.7	Odběr vzorků fenolčpavkové vody ke stanovení PAU	22
3.7.1	Místo odběru vzorků	22
3.7.2	Způsob odběru vzorků	22
3.7.3	Konzervace vzorků, jejich doprava a uchování	24
3.7.4	Záznam o odběru vzorků	25
3.8	Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků	25
4	SROVNÁNÍ NAMĚŘENÝCH KONCENTRACÍ PAU V ODPADNÍ VODĚ	
2011-2013	26
4.1	Odběr vzorků PAU	26
4.2	Hodnocení koncentrací PAU za období 2011-2013	27
5	DISKUZE	37
6	ZÁVĚR	39
	SEZNAM POUŽITÉ LITERURY	40
	SEZNAM OBRÁZKŮ	44
	SEZNAM TABULEK	45
	SEZNAM GRAFŮ	46
	PŘÍLOHY	47

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

Zkratka	Popis
AMO	ArcelorMittal Ostrava a.s.
BČOV	Biologická čistírna odpadních vod
ČR	Česká Republika
ČIŽP	Česká inspekce životního prostředí
ČOV	Čistírna odpadních vod
ES	Evropská směrnice
EU	Evropská unie
FČV	fenolčpavková voda
GC-MS	Plynová chromatografie s hmotnostní detekcí
HPLC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie
F ₁	fenoly jednomocné [mg/l]
CHSK _f	chemická spotřeba kyslíku stanovená z filtrovaného vzorku [mg/l]
JVK1	jímka vratného kalu 1. Stupně
JVV	jímka vyčištěné odpadní vody
KOV	kapákové vody (kondenzát z dopravy plynu)
M11, M12	čerpadla
OV	odpadní vody
OVAK	Ostravské vodárny a kanalizace
P1, P2	propagátory přečerpávací nádrže
PS91	dočišťování fenolčpavkových vod
PAH	polycyclic aromatic hydrocarbon

PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
PVC	polyvinylchlorid
Q_{\max}	maximální průtok [$\text{m}^3 \cdot \text{r}^{-1}$]
TNV	technická norma vodního hospodářství
US.EPA	agentura pro ochranu životního prostředí spadající pod federální vládu Spojených států amerických
WHO	světová zdravotnická organizace

1 ÚVOD

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU), v anglicky psané literatuře PAHs tvoří významnou skupinu perzistentních organických látek, které jsou přítomné ve všech složkách a oblastech životního prostředí a vstupují do okolí nejčastěji jako důsledek spalování fosilních paliv, nebo jako vedlejší produkty průmyslových procesů.

Tato skupina látek patří k nejzávažnějším polutantům životního prostředí a v seznamu prioritních polutantů US EPA se nachází 16 nejvýznamnějších sloučenin PAU. Hlavním důvodem zvýšeného zájmu o PAU v posledních letech je skutečnost, že většina z nich má prokazatelné karcinogenní účinky (a to dokonce i ve velmi nízkých koncentracích) a u mnoha dalších existuje na tyto účinky závažné podezření. Především tyto karcinogenní účinky podnítily sledování těchto látek nejen ve složkách životního prostředí, ale i v potravinách a pitné vodě. Přítomnost sloučenin typu PAU a koncentrace vybraných sloučenin ze skupiny PAU se stala důležitým ukazatelem kvality nejen pitné vody.

Hlavním cílem této práce bylo: 1) zjistit množství PAU ve výstupní odpadní vodě BČOV ArcelorMittal, 2) určit, zda přítomné PAU vyhovují limitním hodnotám dle příslušné legislativy a 3) sledovat časový průběh koncentrací PAU ve výstupní odpadní vodě v letech 2011-2013.

2 VLIV PAU NA HYDROSFÉRU

2.1 Důvody sledování PAU v hydrosféře

Znečištění hydrosféry chemickými škodlivými látkami je jeden z nejzávažnějších problémů ochrany životního prostředí. Velmi závažná je kontaminace takovými látkami, které již při relativně nízkých koncentracích vykazují toxické, karcinogenní nebo mutagenní účinky a které se v některých zemích označují jako tzv. prioritní polutanty. Patří mezi ně některé těžké kovy a také celá řada organických sloučenin. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) jsou skupinou organických látek, která je mezi tyto prioritní polutanty zařazena. Mnohé z těchto sloučenin, např. benzo[a]pyren, mají karcinogenní účinky, a proto se v mnoha zemích nacházejí mezi parametry kvality pitné vody [1].

2.2 Charakteristika PAU

Skupina polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) představuje velkou skupinu látek, které se vyznačují tím, že ve své molekule obsahují kondenzovaná aromatická jádra. Jsou tvořeny dvěma nebo více kondenzovanými benzenovými jádry v lineárním, angulárním, nebo klastrovém uspořádání, které mohou být různě substituovány za vzniku jejich derivátů, což vede k nesmírné rozmanitosti forem.

Nejčastěji se vyskytující deriváty jsou halogen-, amino-, sulfo-, nitroderiváty, ale vyskytují se často i hydroxyderiváty, různé formy karbonylových a karboxylových derivátů, chinony a další. Dalšími velkými skupinami jsou sloučeniny tvořené kombinací aromatických a nenasycených či nasycených kruhů a heterocyklické aromatické sloučeniny a jejich deriváty [1], [2].

Do skupiny PAU patří tyto látky: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, pyrén, fluoranten, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[a]pyren, benzo[g,h,i]perylene, indeno[1,2,3-c,d]pyren, benzo[a]antracen, chrysen a dibenzo[a,h]antracen. Těchto 16 PAU je monitorováno dle návrhu US EPA [2].

2.3 Fyzikálně chemické vlastnosti PAU

Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou za normálních podmínek tuhé látky, většinou bezbarvé, bílé nebo žluté, s relativně vysokými body tání i varu, které závisí na počtu benzenových jader a na struktuře molekuly. Fyzikální a chemické vlastnosti PAU se liší v závislosti na jejich molekulové hmotnosti. Se vzrůstající molekulovou hmotností roste bod tání a bod varu, rozdělovací koeficient oktanol/voda a klesá rozpustnost ve vodě (viz tabulka 1) [1].

Tabulka 1: Fyzikálně – chemické vlastnosti PAU při teplotě 25°C [3]

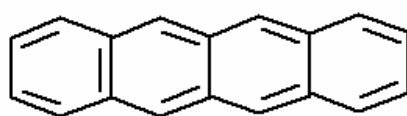
Název	Vzorec	Molekulová hmotnost [g/mol]	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]
Naftalen	$C_{10}H_8$	128,2	81,0	217,9
Acenaftylen	$C_{12}H_8$	152,2	91,0	280,0
Acenaften	$C_{12}H_{10}$	154,2	93,9	279,0
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	166,2	116,5	298,0
Fenanthren	$C_{14}H_{10}$	178,2	100,0	340,0
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	178,2	218,0	339,9
Fluoranthén	$C_{16}H_{10}$	202,3	111,0	375,0
Pyren	$C_{16}H_{10}$	202,3	153,0	393,0
Benzo[a]anthracen	$C_{18}H_{12}$	228,3	167,0	435,0
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	228,3	255,5	448,0
Benzo[b]fluoranthén	$C_{20}H_{12}$	252,3	168,3	-
Benzo[k]fluoranthén	$C_{20}H_{12}$	252,3	216,0	480,0
Benzo[a]pyren	$C_{20}H_{12}$	252,3	178,1	494,0
Dibenzo[a,h]anthracen	$C_{22}H_{14}$	278,4	266,6	-
Benzo[g,h,i]perylene	$C_{22}H_{12}$	276,3	278,3	-
Indeno[1,2,3,-c,d]	$C_{22}H_{12}$	276,3	163,6	-

Doba setrvání PAU v různých částech prostředí je různá v závislosti na vlastnostech dané sloučeniny a na vlastnostech prostředí. Polycyklické aromatické uhlovodíky s nižší molekulovou hmotností jsou v prostředí pohyblivé, zatímco PAU s vyšší molekulovou hmotností jsou relativně nepohyblivé vzhledem k vyšším molekulovým objemům a extrémně nízké těkavosti a rozpustnosti [2].

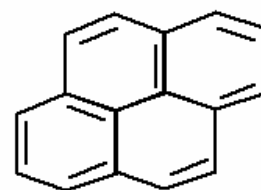
2.4 Klasifikace PAU

Podle typu uspořádání kondenzovaných benzenových jader se dělí tyto látky na [4]:

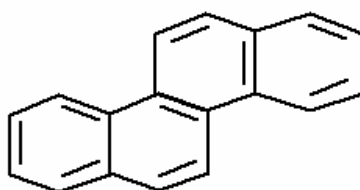
- Lineárně anelované
- Klastrově (minimálně jedno jádro je obklopeno alespoň třemi jinými kondenzovanými jádry)
- Angulárně uspořádané



lineárně anelované (tetracen)



klastrové (pyren)



angulární (chrysen)

Obrázek 1: Typy uspořádání kondenzovaných benzenových jader [2]

Toto uspořádání také predikuje jejich stabilitu, která roste od lineárních k angulárním [2].

2.5 Použití PAU

Acenaften – používá se k výrobě plastů, pesticidů a barviv. Nachází se v cigaretovém kouři, ve výfukových plynech z automobilové dopravy a v prostředcích na ochranu dřeva [5].

Acenaftylen – komerční využití, výroba plastů, barviv a pesticidů [6].

Antracen – používá se na výrobu barviv (např. na bázi alizarinu), syntetických vláken a plastů. Z anthracenu se také vyrábí další chemikálie například phenanthren, karbazol nebo antrachinon. Slouží dále jako rozpouštědlo na prostředky k ochraně dřeva a jako

součástí insekticidů. Z dalšího použití anthracenu je možno jmenovat tisk na textil, nebo výzkum organických polovodičů [7].

Benzo[a]antracen - nemá specifické využití.

Benzo[a]pyren – nemá specifické použití, není produkován, nebo používán komerčně, běžně se vyskytuje v uhelném dehtu a v každém kouři vzniklém při spalování organických materiálů. Je hlavním zástupcem monitorování PAU v prostředí, zejména v ovzduší pro své karcinogenní účinky [8].

Benzo[b]fluoranten – nemá specifické použití, vzniká během spalování, pyrolýzy a pyrosyntézy organické hmoty [8].

Benzo[g,h,i]perylene – je obsažen v černouhelném dehtu a asfaltech, které mohou být například součástí starších vnitřních ochranných nátěrů, ocelových nebo litinových potrubí či nádrží [9].

Benzo[k]fluoranten – nemá specifické využití, vzniká jako vedlejší produkt při spalovacím procesu – hoření uhlí, dřeva, odpadu, olejů, pyrolýzy a pyrosyntézy organické hmoty. Významným zdrojem je automobilová doprava, výroba hliníku, oceli, železa, koksu, dehtu a sazí v zastaralých technologiích [8].

Dibenzo[a,h]antracen – nemá prakticky žádné využití, rovněž je potvrzený karcinogen.

Fenantren – stejně jako většina PAU se fenantren používá k výrobě plastů, barviv, pesticidů a výbušnin [10].

Fluoranten – vzniká jako vedlejší produkt při spalovacím procesu. Může se vyskytovat v odpadních vodách ze strojírenských podniků, energetiky chemického i stavebního průmyslu. PAU vzniká i při přírodních požárech [11].

Fluoren – využití jako většina PAU, pro výrobu barviv, plastů a pesticidů [12].

Chrysen – v průmyslu se používá ke spojení elektrických částic. Nachází se v kresolu, což je chemická látka, která se používá k uchovávání dřeva [13].

Indeno[1,2,3-c,d]pyren – vzniká jako vedlejší produkt při spalovacím procesu – hoření uhlí, dřeva odpadu, olejů a pyrolýzy organické hmoty. V přírodních vodách lze najít koncentraci v jednotkách $\mu\text{g/l}$, v odpadních vodách z tepelného zpracování uhlí koncentrace až 1mg/l [8].

Naftalen – hlavním použitím naftalenu je výroba dalších chemikálií (ftalátů) a ty se dále využívají například k výrobě polyvinylchloridových plastů (PVC). Z naftalenu se dále vyrábí léčiva, barviva (indigo), pryskyřice, rozpouštědla a maziva. Používá se k výrobě povrchově aktivních látek, které se mohou vyskytovat v barvách, nátěrech a ochranných povlacích. Z naftalenu je možno vyrábět také deodorační prostředky (na toaletách), desinfekční činidla, fungicidy nebo insekticidy (kuličky proti molům) a prostředky sloužící k ochraně dřeva [14], [15].

Pyren – použití k výrobě plastů, barviv a pesticidů [16].

2.6 PAU v hydrosféře – zdravotní aspekty

Jedním z hlavních důvodů zájmu o PAU jsou jednoznačně prokázané a výrazné karcinogenní účinky některých sloučenin tohoto typu a podezření, že do určité míry má minimálně mutagenní účinky většina PAU [1], [2].

Je zajímavé, že karcinogenita jednotlivých PAU se značně liší, a to někdy i u sloučenin značně podobných. Například benzo[e]pyren je málo karcinogenní, ale benzo[a]pyren je jeden z nejsilnějších karcinogenů. Je to dáno tím, že karcinogenita PAU úzce souvisí se strukturou molekuly, respektive s tím, že sloučenina obsahuje určité, pro organismus rizikové molekulární útvary [1], [2].

Nejvíce prozkoumanou sloučeninou PAU z hlediska karcinogenity je benzo[a]pyren. Jeho účinky byly opakovaně prokazovány již od 30. let tohoto století a v některých zemích slouží jako indikátor celkového znečištění ovzduší polycyklickými aromatickými uhlovodíky. Obdobně silnou karcinogenitu vykazují další sloučeniny, jako jsou například dibenzo[a,i]pyren, benzo[g,h,i]perylene, benzo[b]fluoranten [1].

S postupující industrializací společnosti se však riziko spojené s expozicí PAU přestalo vázat pouze na ty osoby, které přišly s materiály jako je například dehet do styku, ale rozšířilo se na podstatně větší část populace, a to především v průmyslových lokalitách. Je to dáno tím, že průmyslové zdroje PAU nabyly takové intenzity a plošného rozsahu, že vzhledem k pohybu PAU v životním prostředí došlo ke všudypřítomné kontaminaci regionů ve všech ekologických složkách (ovzduší, voda, půda) [1].

Z prostředí, které je kontaminováno se PAU mohou dostávat do potravního řetězce a to především prostřednictvím vody. Koncentrace PAU v pitné vodě je proto zdravotními orgány sledována. Světová zdravotnická organizace WHO doporučuje maximální přípustnou koncentraci šesti vybraných PAU v pitné vodě $200\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$. Jde o sumu koncentrací pro fluoranten, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[a]pyren, benzo[g,h,i]perylene a indeno [1,2,3-cd]pyren [1].

2.7 Zdroje PAU a jejich vstup do hydrosféry

Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou nedílnou součástí prostředí, mají svůj ustálený koloběh všemi jeho složkami. PAU jsou všudypřítomné jak ve vzduchu, tak v půdě, byly zjištěny také v potravinách a ve vodě. Vznikají jednak přírodními, na činnosti člověka nezávislými způsoby a jako důsledek civilizační činnosti lidstva. Největší úniky polycyklických aromatických uhlovodíků jsou z důvodu nedokonalého spalování organického materiálu. Velmi významným zdrojem PAU je uvolňování ropy z trosk ropných tankerů do moře [15].

Antropogenní zdroje PAU lze rozdělit na stacionární a mobilní. Hlavní přispěvovatelé do emisí mobilních zdrojů jsou spalovací motory. Největší podíl na emisích PAU mají stacionární zdroje, které představují širokou škálu spalovacích procesů, včetně vytápění, výroby hliníku, výroby tepelné a elektrické energie spalováním uhlí. Množství a typy PAU produkované těmito zdroji se liší vzhledem k rozdílům obsahů v typu paliva a spalovacích podmínkách [4].

2.7.1 Zdroje PAU v životním prostředí

ANTROPOGENNÍ [3]

(a) Průmyslové zdroje

- Výroba koksu
- Výroba tepelné a elektrické energie
- Produkce a zpracování kamenouhelného dehtu
- Výroba, zpracování a použití asfaltu

- Katalytické krakování
- Stroje s vnitřním spalováním
- Výroba a použití sazí
- Potravinářské technologie
- Odpadní vody

(b) Neprůmyslové zdroje

- Spalovny odpadů
- Volné hoření odpadů
- Kouření
- Domácí topeniště
- Požáry lesů, stepí atd.

NEANTROPOGENNÍ [3]

(a) Geochemické zdroje

- Uhlí
- Sedimentované horniny
- Minerály (curtizit, idealit)
- Vulkanická činnost

(b) Biologické zdroje

- Biochemická syntéza makrofyty a mikroorganismy

2.7.2 Vstup PAU do hydrosféry

Z uvedených zdrojů se polycyklické aromatické uhlovodíky dostávají do hydrosféry dvěma způsoby, a to ze zdroje přes atmosféru do hydrosféry a přímo ze zdroje do hydrosféry. PAU, které jsou při spalovacích dějích emitovány do atmosféry, jsou ve velké míře sorbovány na malé polétavé částice (popílek, saze) a mohou být s nimi transportovány

do značných vzdáleností. Do hydrosféry se pak dostávají buď přímým spadem (suchá depozice), nebo jsou strženy srážkovými vodami (mokrý depozice) [1].

Přímo ze zdroje do hydrosféry se dostávají PAU obsažené v olejovitých nebo pevných produktech tepelného zpracování uhlí a ropy většinou nevhodným použitím uvedených produktů, při haváriích a také s odpadními vodami [1], [2].

Zkoumáním různých zdrojů PAU bylo zjištěno, že relativní zastoupení jednotlivých sloučenin závisí na povaze zdroje. Například spalovací motory se vyznačují vysokým poměrem fluorantenu k benzo[a]pyrenu, zatímco nízký poměr těchto PAU je charakteristický např. pro koksárenské odpadní vody [1], [2].

2.8 Distribuce PAU v hydrosféře

Kontaminací PAU z hlediska hydrosféry je v první řadě zasažena povrchová voda. Další distribucí se PAU dostávají do vodních sedimentů, živočichů, biomasy a někdy i do podzemní vody [2].

2.8.1 PAU v povrchových vodách

Koncentrace PAU v povrchových vodách jsou velice různé a z velké části odráží průmyslový charakter v sledovaném regionu nebo lokalitě. Z hlediska obsahu PAU se povrchové vody v oblastech vzdálených od průmyslových lokalit a velkých městských aglomerací blíží kvalitě pitné vody., tj. obsahy PAU se vyskytují maximálně v jednotkách ng jednotlivých PAU a desítkách ng sumy PAU v dm³ vody. Tyto koncentrační hodnoty lze považovat za současné přírodní pozadí PAU ve vodách [2].

2.8.2 PAU v sedimentech

Vzhledem k malé rozpustnosti ve vodě a schopnosti sorbovat se na malé částice mají PAU výraznou tendenci ke kumulaci ve vodních sedimentech a k sedimentaci. Degradace PAU, které se sorbují na částicích sedimentu probíhá velmi zvolna, takže postupnou kumulací se může koncentrace v sedimentu zvýšit až o několik řádů ve srovnání s koncentrací ve vodě nad sedimentem. Koncentrace PAU, které vznikají pouze přírodní cestou se v sedimentech odhadují na jednotky $\mu\text{g.kg}^{-1}$ sušiny, v silně kontaminovaných průmyslových oblastech

však stoupají na jednotky, výjimečně na stovky mg.kg^{-1} sušiny. Sedimenty na rozdíl od povrchových vod obsahují více PAU nejen z hlediska množství, ale i z hlediska rozmanitosti jednotlivých PAU. Vedle široké škály jednotlivých PAU se ve vzorcích sedimentů běžně nacházejí jejich různé adiční a substituční deriváty [2].

2.9 Toxické účinky PAU

Zvýšený zájem o sledování výskytu PAU v prostředí, potravinách a zemědělských produktech byl a je motivován především toxikologickou závažností těchto látek. Hlavním nositelem karcinogenity je identifikován benzo[a]pyren. Indukce nádorových onemocnění je nejzávažnějším toxikologickým aspektem PAU. Všechny látky z této rozsáhlé skupiny nevykazují takové negativní účinky, z tohoto důvodu byla zkoumána toxicita jednotlivých PAU a to v závislosti na jejich chemické struktuře [17].

Karcinogenita u PAU se vzrůstajícím počtem jader stoupá, až dosáhne maxima pro uhlovodíky s pěti kondenzovanými benzenovými jádry. Pro PAU s vyšším počtem jader tato aktivita postupně klesá, je to zřejmě způsobeno již relativně velkým rozměrem molekuly [15].

Pokud jde o nekarcinogenní efekty PAU, byly zaznamenány nepříznivé hematologické a dermální účinky u pokusných zvířat, ale nebyly pozorovány u člověka. Přes širokou distribuci v těle pokusných zvířat se ukazuje, že PAU působí především na určité cílové orgány, především lymfatického systému a orgánů krevetvorby [2].

2.10 Legislativa v oblasti PAU

2.10.1 Legislativa EU

„Hlavním legislativním nástrojem ES upravujícím vypouštění PAU do vodního prostředí je Směrnice Rady 76/464/EHS o znečištění způsobeném určitými nebezpečnými látkami, vypouštěnými do vodního prostředí Společenství. Podle této směrnice náleží PAU do Seznamu II, který obsahuje látky, které mají zhoubný účinek na vodní prostředí a pro něž podle článku 6 této směrnice nebyly určeny mezní hodnoty (pro odpadní a povrchové vody). Podle článku 2 přijmou členské státy opatření ke snížení znečištění vod

nebezpečnými látkami v třídách a skupinách látek Seznamu II (stanoví emisní standardy, povolování vypuštění) a založí programy opatření, které budou realizované do roku 1986 vedoucí k tomuto cíli podle článku 7“ [18], [19].

„Vybrané nebezpečné látky pro vodní prostředí Seznamu II včetně PAU byly přidány k Seznamu prioritních látek v oblasti vodní politiky (Příloha X Rámcové směrnice 2000/60/ES) a to jako prioritní látka, která představuje významné riziko pro vodní prostředí nebo jeho prostřednictvím. Opatření, která jsou členské státy povinny provést podle ustanovení této směrnice mají v konečném důsledku vést k odstranění znečištění povrchových vod PAU. Pokud by environmentální cíle stanovené pro příslušný vodní útvar nebyly dosaženy, musí členský stát kromě základních opatření přijmout ještě opatření doplňková (čl. 11 odst. 5). Podle čl. 11 odst. 3 písm. k, musí programy na odstranění znečišťování vod PAU být zahrnuty do programů opatření zpracovávaných pro jednotlivé oblasti povodí“ [20].

2.10.2 Legislativa ČR

„Hlavním legislativním nástrojem v ČR upravujícím zastoupení PAU ve vodním prostředí je nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění nařízení vlády č. 229/2007Sb., a nařízení vlády č.23/2011Sb., které stanovuje imisní standardy pro obsah PAU v povrchových vodách a požaduje nezvyšování obsahu PAU v sedimentech, plaveninách a živých organismech“ [21].

„PAU jsou v příloze č. 1 zákona č. 254/2001 Sb., o vodách, v platném znění uvedeny jako nebezpečná závadná látka“ [22], [23].

2.10.3 Legislativní opatření na snížení znečištění vod

Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách v platném znění

„Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), v § 1 ods. 1 stanovuje, že účelem tohoto zákona je chránit povrchové vody a stanovit podmínky

pro zachování i zlepšení jakosti povrchových vod. Účelem vodního zákona je i regulace vypouštění nebezpečných látek do vodního prostředí“ [22].

„V § 8 odst. 1 písm. c) vodní zákon vysloveně deklaruje, že každé vypouštění odpadních vod, tedy i s obsahem PAU, do vod povrchových musí být povoleno vodoprávním úřadem. Vypouštět odpadní s obsahem PAU do vod podzemních se nedovoluje. Ukazatelé a hodnoty přípustného znečištění povrchových vod, ukazatelé a přípustné hodnoty znečištění odpadních vod, náležitosti a podmínky povolení k vypouštění odpadních vod s obsahem PAU jsou stanoveny nařízením vlády č. 61/2003 Sb. Podle §38, odst. 7 vodního zákona však může vodoprávní úřad stanovit přípustné hodnoty ukazatelů znečištění odpadních vod přísnější, než hodnoty stanovené tímto nařízením“ [22].

Emisní standardy pro vypouštění do vodního prostředí

Emisní standardy pro polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) jsou upraveny nařízením vlády 61/2003 Sb. Přípustné hodnoty pro sumu 6-ti PAU (fluoranten, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[a]pyren, benzo[g,h,i]perylen, indeno[1,2,3-c,d]pyren] jsou specifikovány pro tato průmyslová odvětví (viz tabulka 2) [24]:

Tabulka 2: Emisní standardy PAU v průmyslových odvětvích

Průmyslové odvětví	Přípustná hodnota
Těžba uhlí a briketárny	0,01 mg.l ⁻¹
Tepelné zpracování uhlí	0,01 mg.l ⁻¹
Dřevozpracující průmysl	0,01 mg.l ⁻¹
Zpracování ropy a petrochemie	0,01 mg.l ⁻¹
Distribuční sklady ropných látek	0,01 mg.l ⁻¹
Výroba léčiv	0,01 mg.l ⁻¹

S přihlédnutím k místním vodohospodářským podmínkám může vodoprávní úřad stanovit limity pro vypouštění přísněji.

Imisní standardy pro vodní prostředí

Imisní standardy jsou upraveny nařízením vlády č. 61/2003 Sb. Hodnota přípustného znečištění povrchových vod je pro sumu PAU 0,2 µg.l⁻¹ a pro antracen 0,1 µg.l⁻¹.

3 VÝSKYT PAU V ODPADNÍCH VODÁCH KOKSOVNY ARCELORMITTAL A.S.

3.1 Charakteristika závodu 10-Koksovna

Závod 10 – Koksovna (obrázek 2) je součástí akciové společnosti ArcelorMittal Ostrava a.s. a je největším výrobcem koksu v České Republice. Pro výrobu koksu používá zejména uhlí z Ostravsko-Karvinského revíru, které se vyznačuje nízkým obsahem síry a vhodnými vlastnostmi pro koksování. Dvě koksárenské baterie s pýchovaným provozem a velkoprostorová koksárenská baterie se sypným provozem mají roční produkci cca 1,5 mil. tun koksu. Koks je určen zejména pro průmyslovou potřebu a většina produkce je dodávána závodu 12 - Vysoké pece [25].

Součástí závodu a výrobní technologie je také provoz 104-Koksochemie, který zajišťuje čištění a zpracování koksárenského plynu vznikajícího při vysokoteplotní karbonizaci.

V chemické části závodu jsou vyráběny chemické produkty (surový koksárenský benzol, koksárenský plyn, surový černouhelný dehet, kapalná síra, koks), které jsou úspěšně expedovány na domácí i zahraniční trhy [25].

Technologie koksovny je vysoce ekologizována.



Obrázek 2: Závod 10 – Koksovna [25]

3.1.1 Produkty závodu 10-Koksovna

Technický čistý koksárenský plyn – část plynu se využívá pro vlastní otop koksárenských baterií a zbývající část je dodávána do energetické sítě ArcelorMittal Ostrava a.s. jako palivo pro otop dalších technologických agregátů [26].

Koks – Pro výrobu koksu se používá zejména uhlí z Ostravsko-Karvinského revíru, které má nízký obsah síry a vhodné vlastnosti ke koksování. Část uhlí je dovážena ze zahraničí, zejména pak z polských dolů. Koks se využívá pro metalurgické procesy při výrobě surového železa a na otop [26], [27].

Surový černouhelný dehet – Vzniká při vysokoteplotní karbonizaci černého uhlí. Je to hustá kapalina, barvy tmavohnědé až černé, charakteristického zápachu, prostá hrubých mechanických nečistot. Jeho využití je v chemickém průmyslu na finální výrobky [26].

Surový koksárenský benzol – Je směsí benzenů, toluenů, xylenů a jiných sloučenin. Získává se z koksárenského plynu vypíráním pracím olejem, z něhož se pak destilací odděluje surový benzol. Koksárenský benzol je čirá kapalina zbarvená olejem, prostá mechanických nečistot, vyloučeného kalu a vody. Benzol je látka lidskému zdraví škodlivá, charakteristického zápachu a je hořlavou kapalinou I. třídy nebezpečnosti. Jeho využití je v chemickém průmyslu [26].

Kapalná síra – Je červenohnědá kapalina s bodem tuhnutí 114-119 °C. Kapalná síra je získávána modifikovanou Clausovou reakcí ze sulfanu vypíraného z koksárenského plynu čpavkovou vodou (vedlejší produkt při vysokoteplotní karbonizaci). Použití v chemickém a papírenském průmyslu [26].

3.1.2 Vody v závodě 10-Koksovna

- Pitná voda
- Užitková voda
- Provozní voda:
 - a) Voda provozní přídatná (voda připravená mísením vody z povrchových zdrojů a s recirkulací)

- b) Voda oběhová (okružní voda, obvykle chladicí nebo skrápěcí, jejíž ztráty jsou hrazeny vodou přídavnou
- c) Voda upravená pro speciální technologické potřeby (demineralizovaná voda) [27].
- Odpadní voda [28], [29]:
 - a) Průmyslová voda (odpadní fenolčpavková voda)
 - b) Splašková voda ze sociálních a hygienických zařízení
 - c) Dešťová voda z atmosférických srážek

Průmyslová odpadní fenolčpavková voda je odčerpávána po vyčištění na BČOV do veřejné kanalizační sítě města Ostravy a proto musí splňovat kvalitativní a kvantitativní ukazatele stanovené v Kanalizačním řádu.

3.2 Kanalizační řád

Kanalizační řád je dokument, kterým se ve smyslu § 14, odst. 3 zákona č. 274/2001 Sb. řídí provoz kanalizace pro veřejnou potřebu v obci. Spolu se smlouvami o odvádění odpadních vod vytváří právní podstatu pro vypouštění odpadních vod do kanalizace. Kanalizační řád stanoví nejvyšší přípustnou míru znečištění OV vypouštěných do kanalizace, popř. nejvyšší přípustné množství těchto vod a další podmínky pro provoz a užívání kanalizace. Cílem Kanalizačního řádu je vytvořit podmínky pro plynulé a bezpečné odvádění odpadních vod a jejich čištění a dodržení povolení vodoprávního úřadu k vypouštění odpadních vod do vod povrchových [29], [30].

„Obsah kanalizačního řádu uvádí vyhláška MZ č. 428/2001 Sb., kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb. o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu“ [31].

Kanalizační řád obsahuje [31]:

- Popis území (charakteristika lokality, odtokové poměry a charakteristiku odpadních vod)
- Technický popis tokové sítě (druh kanalizace a její technické údaje, důležité objekty na kanalizaci, základní hydrologické údaje)
- Mapovou přílohu-schéma stokové sítě

- Údaje o čistírnách odpadních vod

3.3 Kanalizační řád města Ostravy

Provozovatelem a zpracovatelem kanalizačního řádu jsou Ostravské vodárny a kanalizace a.s. Kanalizační řád schvaluje v souladu se zákonem č.274/2001 sb.,v platném znění rozhodnutím místně příslušného vodoprávního úřadu Magistrátu města Ostravy, odboru ochrany životního prostředí [32].

Účelem kanalizačního řádu města Ostravy je stanovit podmínky a pravidla, kterými je řízeno vypouštění vod do kanalizační sítě pro veřejnou potřebu statutárního města Ostravy v souladu s vodohospodářskými právními normami-zejména zákonem č.274/2001 sb.,o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a zákonem č.254/2001 sb.,o vodách, v platném znění. Současně se upravují právní vztahy mezi provozovatelem kanalizace a odběratelem [32].

Cílem kanalizačního řádu je vytvořit právní a technický rámec užívání stokové kanalizační sítě tak, aby zejména [32]:

- Nedošlo k ohrožení kvality vod ve vodních tocích a kvality podzemních vod
- Byly odpadní vody odváděny a čištěny plynule, bezpečně a hospodárně
- Byly dodržovány a plněny podmínky vodoprávních povolení k vypouštění odpadních vod
- Byla přesně a jednoznačně určena místa napojení vnitřní areálové kanalizace významných producentů průmyslových odpadních vod do kanalizace pro veřejnou potřebu
- Nedošlo k ohrožení jejího provozu včetně ohrožení souvisejících objektů na kanalizaci pro veřejnou potřebu (čistíren odpadních vod, čerpacích stanic apod.)
- Byla zajištěna bezpečnost pracovníků zajišťujících jejich řádný provoz stanovených podmínek pro vypouštění odpadních vod do kanalizace

3.3.1 Seznam látek, které nesmí vniknout do kanalizace

Nebezpečné látky [32]:

- Anorganické sloučeniny fosforu a elementární fosfor
- Fluoridy
- Neperzistentní uhlovodíky ropného původu a neperzistentní minerální oleje
- Metaloidy, kovy a jejich sloučeniny
- Perzistentní nebo toxické organické sloučeniny křemíku a látky, které mohou zvýšit obsah těchto sloučenin, vyjma těch, které jsou biologicky neškodné, nebo se rychle přeměňují ve vodě na neškodné látky
- Kyanidy
- Biocidy a jejich deriváty neuvedené v seznamu zvlášť nebezpečných látek

Zvlášť nebezpečné látky [32]:

- Organocínové sloučeniny
- Organofosforové sloučeniny
- Rtuť a její sloučeniny
- Kadmium a jeho sloučeniny
- Organohalogenové sloučeniny a látky
- Perzistentní minerální oleje a uhlovodíky ropného původu

Nespecifikované látky [32]:

- Pesticidy, jedy, žíraviny a omamné látky
- Koncentrované jedlé oleje, nebo tuky
- Narušující materiál stokové sítě, nebo technologie ČOV
- Výbušné hořlavé, popřípadě látky, které smísením se vzduchem nebo vodou tvoří výbušné, otravné, nebo dusivé směsi

- Infekční, radioaktivní a jiné, které ohrožují zdraví, nebo bezpečnost obsluhovatелů stokové sítě, popřípadě obyvatelstva, nebo způsobující nadměrný zápach
- Látky, které jsou produkty z rostlinné nebo živočišné výroby (statková hnojiva, komposty, silážní šťávy)
- Pevné předměty (plasty, láhve, plechovky, obaly, provazy apod.)
- Trvale měnící barevný vzhled vyčištěné odpadní vody

3.4 Biologická čistírna odpadních vod závodu 10-Koksovna

Biologická čistírna odpadních vod je určena pro čištění neodfenolovaných, částečně odamoniakovaných fenolčpavkových vod z výroby koksu dvoustupňovým biologickým procesem s nitrifikací a předřazenou denitrifikací [33].

Vyčištěné odpadní vody jsou odčerpávány do kanalizace pro veřejnou potřebu města Ostravy [33].

Hydraulická kapacita BČOV

(maximální množství neředěných vod) $58 \text{ m}^3/\text{h}$

Látkové zatížení: ChSK_f 6200 kg/den

N_e 626 kg/den

F_1 1080 kg/den

(v této bilanci jsou zahrnuty KOV v množství $5 \text{ m}^3/\text{h}$) [33]

3.4.1 Technický popis BČOV

Vlastní nádrže biologické čistírny fenolčpavkových vod jsou zhotoveny z betonové směsi s železnou výztuhou. Kapacita zařízení je $58 \text{ m}^3/\text{h}$, objemy jednotlivých nádrží jsou uvedeny v popisu technologického procesu. Zařízení BČOV slouží k úpravě vody, vzniklé při výrobě koksu, biologickým procesem na hodnoty stanovené kanalizačním řádem města Ostravy [33].



Obrázek 3: Koksovna – Nádrže BČOV [Foto autor]

3.4.2 Funkce BČOV

Upravená a předčištěná fenolčpavková voda o teplotě max. 65°C je přiváděna z předčištění fenolčpavkových vod přes objekt chladičů, kde se ochladí na teplotu cca 30°C do denitrifikace. Zde se podle potřeby mísí s ředící vodou. Jako ředící voda se používá provozní voda z centrálního rozvodu. Do denitrifikační nádrže se současně dávkuje síran železnatý. Dávka nasyceného roztoku síranu železnatého se nastavuje empiricky na předpokládanou koncentraci kyanidu v přítoku 15mg/l jako 600% stechiometrie pro předpokládanou sloučeninu hexakynoželeznatan železnatý (není známo, jaká sloučenina vznikne reakcí Fe^{2+} a kyanidu). Do denitrifikace je přiváděn vnitřní recykl z nitrifikace a kalová voda ze zahušťovací nádrže. V denitrifikaci je nosič biomasy, ale žádný kal [33].

Z denitrifikace přechází odpadní voda do selektoru S1, kde se přidává kyselina fosforečná a hydroxid sodný. Tok vody se zde rozděluje do oxických reaktorů a,b. Z nich je pak

M12 do veřejné kanalizace města Ostravy. Potrubní trasa DN200 je nadzemní trasa vedena po potrubních mostech napříč závodem 10 - Koksovna, podél aglomerací Vysokých pecí Ostrava a plynojemu koksárenského plynu. Z podniku ArcelorMittal Ostrava a.s. vystupuje nadzemní potrubní trasa na ulici Vratimovská a dále postupuje podél železniční koleje napříč ulicí Frýdecká a řekou Ostravicí k ulici Místecké, kde je provedeno zaústění do veřejné kanalizace města Ostravy. Vzdálenost potrubní trasy od čerpací stanice po napojení do kanalizace je cca 7,5 km [33].

V zimních měsících při venkovních teplotách pod 0 °C je navíc odpadní voda ohřívána v parním trubkovém ohřívači na teplotu 30-35 °C z důvodu zabezpečení potrubní trasy proti zamrznutí [33].

3.5 Kontrola jakosti vypouštěných odpadních vod

Kontrola kvality fenolčpavkových vod a vyčištěné vody je prováděná ve dvou úrovních. První je provozní kontrola k ověření optimálního průběhu procesu čištění a k řízení provozu BČOV. Druhou je analytická kontrola kvality odpadních vod z hlediska ověření fyzikálně chemických ukazatelů.

Tato práce je zaměřena na měření koncentrací PAU ve výstupní odpadní fenolčpavkové vodě z BČOV, na základě požadavků vyplývajících z legislativy. Závod 10-Koksovna v souladu s Kanalizačním řádem města Ostravy sleduje vybraných 6 PAU a to: fluoroanten, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[a]pyren, benzo[g,h,i]perylene a indeno[1,2,3-c,d]pyren. Limitní hodnota PAU dle platného kanalizačního řádu města Ostravy ve vyčištěné odpadní vodě je 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (viz tabulka 3).

Tabulka 3: Stanovené množství a limity znečištění OV podniku AMO – Koksovna vypouštěných do kanalizace s odtokem na ÚČOV [32]

Producent	Místo napojení na kanalizaci	Vypouštěné množství	Maximální koncentrace znečištění	
		Q _{max}	PAU	
		m ³ .rok ⁻¹	$\mu\text{g.l}^{-1}$	
ArcelorMittal Ostrava a.s.- Koksovna	Místecká	850 000	Max	20
		700 000	Průměr	15

3.6 Charakteristika odpadní fenolčpavkové vody

Odpadní fenolčpavková voda je surová fenolčpavková voda vznikající při výrobě koksu, která je zbavena dehtu na zařízeních kondenzace a dočišťování fenolčpavkových vod a poté je použita k vypírání sulfanu a amoniaku z koksárenského plynu na zařízení k jeho odsíření a odčpavkování. Zde je tato fenolčpavková voda zbavena části amoniaku, kyanovodíku a sulfanu a je přečerpávána na biologickou čistírnu odpadních vod. Proces biologického čištění fenolčpavkových vod se řídí provozním řádem biologické čistírny odpadních vod Koksozny. Vyčištěná odpadní fenolčpavková voda je odčerpávána do veřejné kanalizační sítě města Ostravy a musí proto splňovat kvalitativní a kvantitativní ukazatele stanovené v Kanalizačním řádu v platném rozhodnutí Magistrátu města Ostravy a v Kanalizačním řádu města Ostravy. Za čištění odpadní fenolčpavkové vody a dodržení předepsaných ukazatelů pro její vypouštění zodpovídá vedoucí provozu 104-Koksochemie.

3.7 Odběr vzorků fenolčpavkové vody ke stanovení PAU

3.7.1 Místo odběru vzorků

Místo odběru vzorků odpadních vod čerpaných do kanalizace OVAK a.s. určil závod 10 a je uvedeno v provozním řádu biologické čistírny odpadních vod. PS91-dočišťování fenolčpavkových odpadních vod, výtlač čerpadel M11 a M12 [33].

Vzorky vyčištěných fenolčpavkových odpadních vod jsou z výše uvedeného místa odebírány automatickým odběrným zařízením.

3.7.2 Způsob odběru vzorků

Z odběrného místa jsou prováděny odběry směsných (slévaných) vzorků. Vzorky odpadních vod jsou odebírány jako 24 hodinové směsné. 24 hodinový směsný vzorek je získáván sléváním 12-ti objemově stejných dílčích vzorků odebíraných v intervalu dvou hodin (vzorek typu B dle přílohy č.4 k nařízení vlády č.61/2003 Sb.). Typ vzorku je určen na základě požadavku Kanalizačního řádu [33].

Odběry vzorků odpadních vod pro stanovení PAU vypouštěných do kanalizace OVAK a.s. se provádí s četností jednou za dva týdny. Odběry provádí vodohospodářská laboratoř prostřednictvím uzamykatelného automatického vzorkovače Bühler 4010 (obrázek 5). Vzorkovač je ve vlastnictví závodu 10, který zodpovídá za jeho zabezpečení před zneužitím. Instalovaný monitorovací systém zajišťuje, že odebírané vzorky odpadních vod, nejsou ovlivňovány hrubými, nehomogenizovanými nečistotami.

Odběr se provádí dle SOP-L/AV37(ČSN EN ISO 5667-1,3, ČSN ISO 5667-10,14). Jakost vod – Odběr vzorků – Část první: Návod pro návrh programu odběru vzorků a pro způsoby odběru vzorků [34].

ČSN EN ISO 5667-3(75 7051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 3: Návod pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi [35].

ČSN EN ISO 5667-10(75 7051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod [36].

ČSN ISO 5667-14(75 7051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 14: Pokyny pro zabezpečování jakosti odběru vzorků vod a manipulaci s nimi [37].

Závod 10 zodpovídá za vytvoření podmínek požadovaných vodohospodářskou laboratoří, které jsou nutné pro zabezpečení odběrů reprezentativních vzorků vypouštěných fenolčpavkových vod. Dále zodpovídá za zajištění správné funkce automatického vzorkovače a za jeho pravidelnou kontrolu a údržbu. Závod 10 je rovněž povinen upravovat a udržovat odběrné místo tak, aby z něho mohl být vodoprávním úřadem, ČIŽP a správcem kanalizace kdykoliv odebrán kontrolní vzorek [33].



Obrázek 5: Vzorkovač Bühler [Foto autor]

3.7.3 Konzervace vzorků, jejich doprava a uchování

Vzorky odpadních fenolčpavkových vod vypouštěných z biologické čistírny odpadních vod jsou během odběru a do doby jejich převzetí vodohospodářskou laboratoří uchovávány při teplotě okolí od 0°C do 5°C a ve tmě. Tento způsob konzervace je stanoven vodohospodářskou laboratoří. Dopravu vzorků k analýze zajišťuje po ukončení odběru vodohospodářská laboratoř. Vzorky jsou během přepravy chlazeny.

Terénní měření – Teplota vody naměřená při zahájení odběru směsného vzorku: 15°C a teplota vzduchu 0°C.

Další kroky předběžné úpravy a konzervace se provádějí v laboratoři podle předpisů pro jednotlivá stanovení.

3.7.4 Záznam o odběru vzorků

O každém odběru vzorků provede útvar, jenž odběr vzorků prováděl, záznam, a to formou protokolu o odběru vzorků. Protokol o odběru vzorků musí být zpracován podle ČSN ISO 5667-10 [36].

3.8 Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků

Stanovení se provádí podle SOP-CH-68A, které vychází z TNV 757556 – Kvalita vod – Stanovení 16 polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) ve vodě – Metoda plynové chromatografie s hmotnostně spektrofotometrickou detekcí (66-MS) [38].

Water quality – Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water- Method using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS) [38].

Tato norma specifikuje metodu stanovení nejméně 16 vybraných PAU v pitné a podzemní vodě v hmotnostních koncentracích vyšších než 0,005 µg/l a v povrchové vodě v hmotnostních koncentracích vyšších než 0,01 µg/l (pro každou jednotlivou sloučeninu). Tato norma může být používána pro vzorky obsahující až 150 mg/l nerozpuštěných látek. Tato metoda je s určitou modifikací vhodná také pro analýzu odpadních vod. Je možné, že tato metoda je použitelná pro další PAU [38].

4 SROVNÁNÍ NAMĚŘENÝCH KONCENTRACÍ PAU V ODPADNÍ VODĚ 2011-2013

4.1 Odběr vzorků PAU

Správný odběr vzorků odpadní vody je nezbytnou podmínkou, aby výsledky odpovídaly skutečnému složení vod.

Odběr směsného vzorku typu B pro stanovení PAU v odpadní vodě prováděl pracovník s osvědčením pro výkon této aktivity (vzorkař akreditované vodohospodářské laboratoře ArcelorMittal Ostrava a.s.) pomocí automatického vzorkovače Bühler.

Odběr se provádí dle SOP-L/AV37(ČSN EN ISO5667-1,3, ČSN ISO5667-10,14) Jakost vod – Odběr vzorků.

Stanovení bylo provedeno podle SOP-CH-68A, které vychází z TNV757556- Kvalita vod- Stanovení 16 polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) ve vodě - Metoda plynové chromatografie s hmotnostně spektrofotometrickou detekcí (GC-MS).

V případě kdyby došlo k poruše plynového chromatografu, na kterém se stanovuje 16 polycyklických aromatických uhlovodíků ve vodě metodou GC-MS, se uhlovodíky stanoví metodou HPLC. Při stanovení touto metodou není detekován acenaftylen. Proto z organizačních důvodů se ve všech zpracovaných tabulkách uvádí jen suma 15 polycyklických aromatických uhlovodíků.

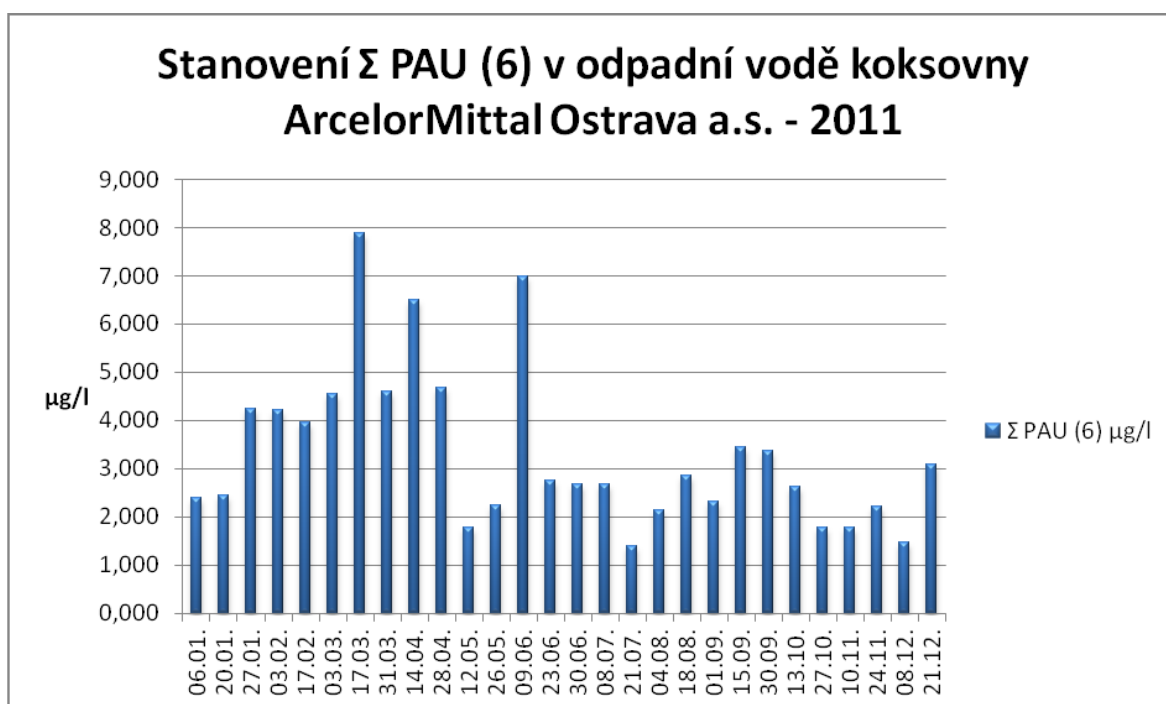
Zpracovaná data jsou získána za období 2011-2013. Odběry vzorků probíhaly v 14-ti denních intervalech.

Odebrané vzorky byly zpracovávány akreditovanou vodohospodářskou laboratoří Povodí Odry.

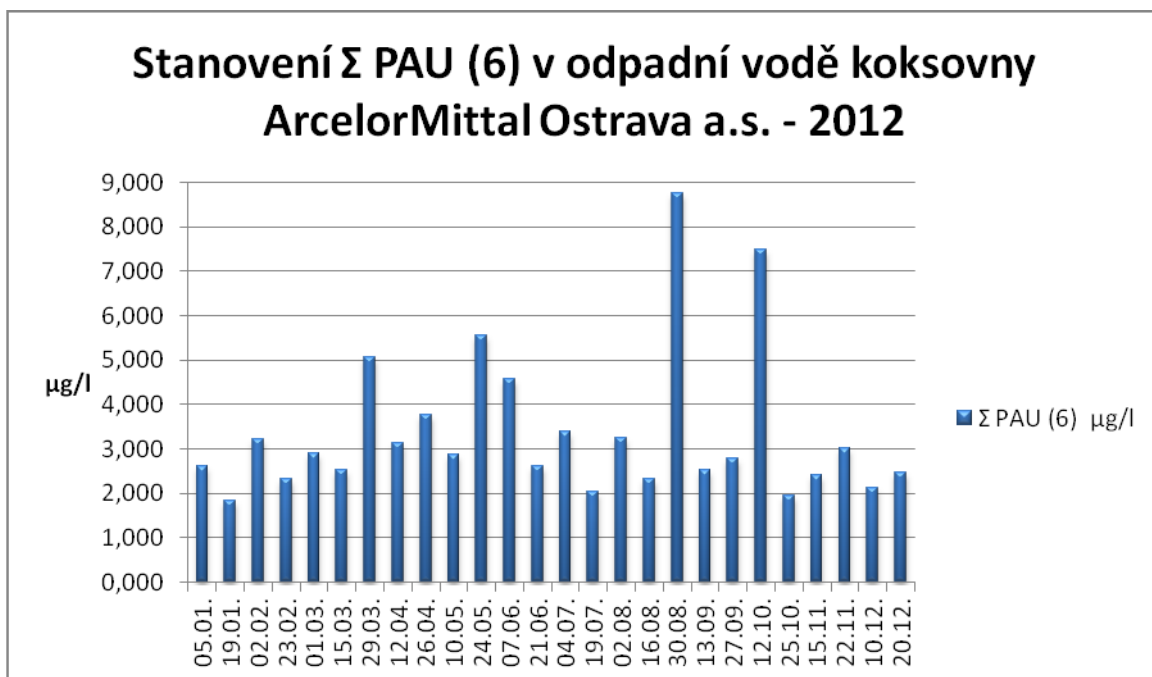
Z vodohospodářského a hygienického hlediska je největší pozornost věnována 6 polycyklickým aromatickým uhlovodíkům – fluroanten, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[a]pyren, benzo[g,h,i]perylene, indeno[1,2,3-c,d]pyren.

Z dat, která jsou zpracována v tabulkách za období 2011 - 2013 a jsou uvedena v příloze bakalářské práce jsem vytvořila pro lepší přehlednost grafy 1-4, kde je znatelný časový vývoj koncentrací jak $\Sigma 6$ sloučenin PAU, tak $\Sigma 15$ sloučenin PAU. Je zde vidět kolísání koncentrací v jednotlivých dnech i letech, jsou zde graficky vyjádřeny průměry, minima a maxima jak $\Sigma 6$ PAU, tak $\Sigma 15$ sloučenin PAU, i jednotlivých sloučenin zvlášť.

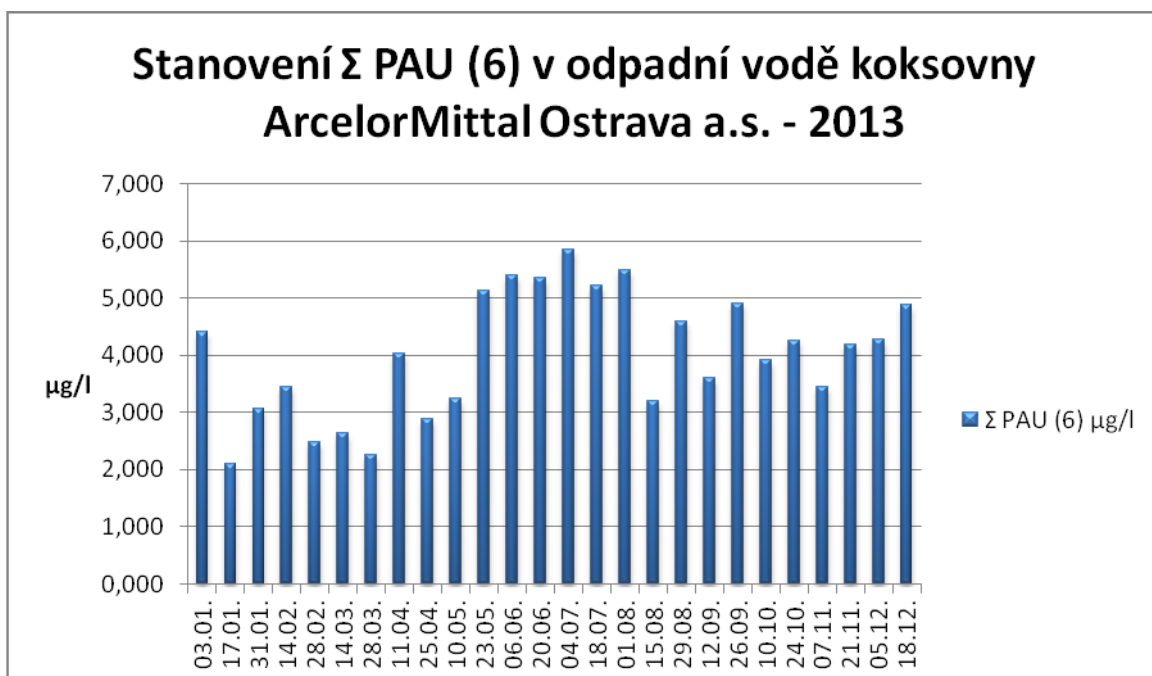
4.2 Hodnocení koncentrací PAU za období 2011-2013



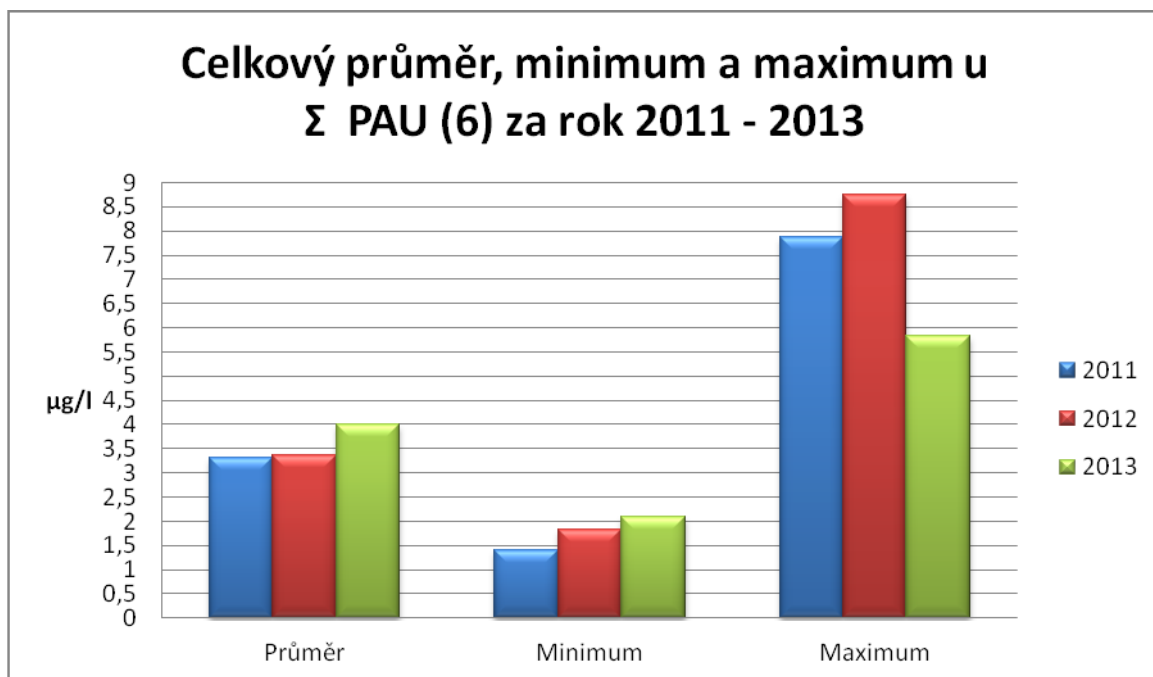
Graf 1: Časový vývoj koncentrace 6 sloučenin PAU v roce 2011



Graf 2: Časový vývoj koncentrace 6 sloučenin PAU v roce 2012

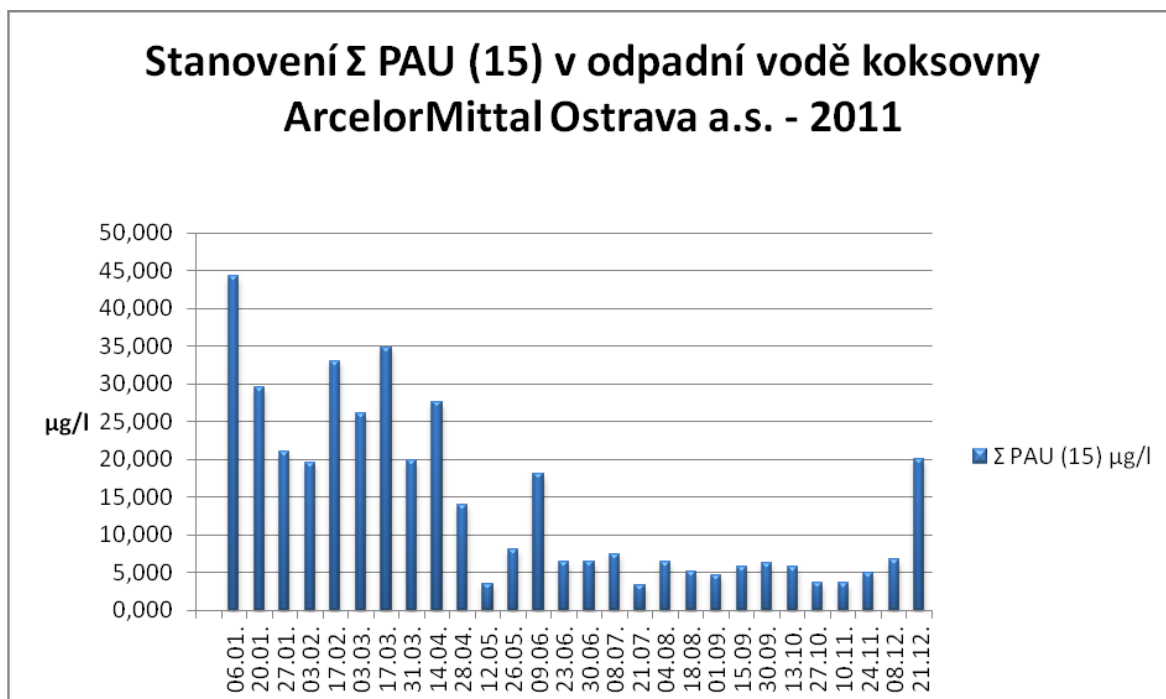


Graf 3: Časový vývoj koncentrace 6 sloučenin PAU v roce 2013

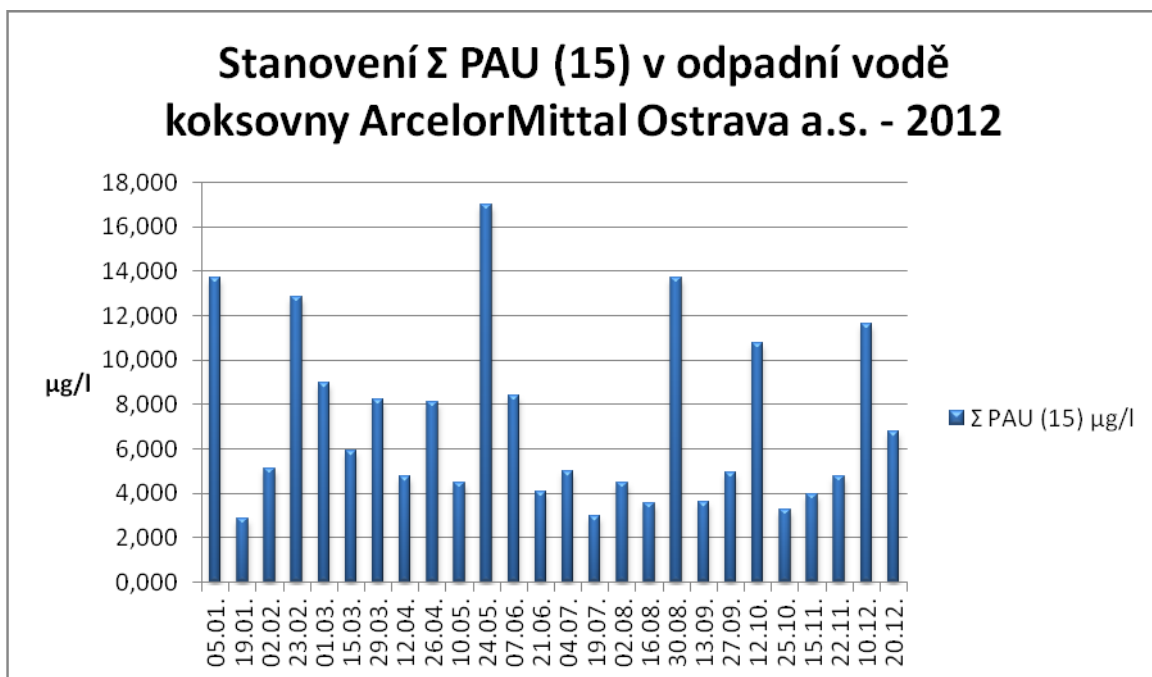


Graf 4: Stanovení průměru, minima a maxima 6 sloučenin PAU

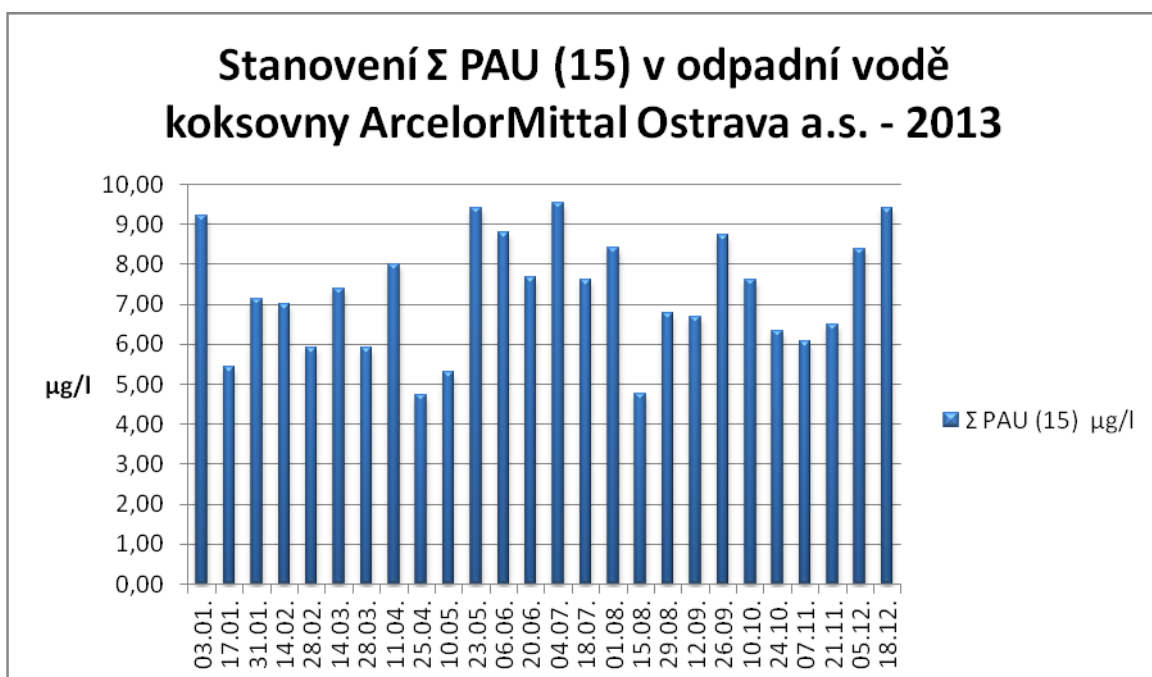
Z grafů je 1-4 je dobře patrné, že během časového vývoje v letech 2011 – 2013 koncentrace 6 PAU kolísají a největšího maxima dosahují v roce 2012 a to ve dne 30.8, kdy bylo dosaženo nejvyšší koncentrace 8,749 µg/l. Minimální koncentrace 1,399 µg/l bylo dosaženo v roce 2011 a to ve dne 21.7.



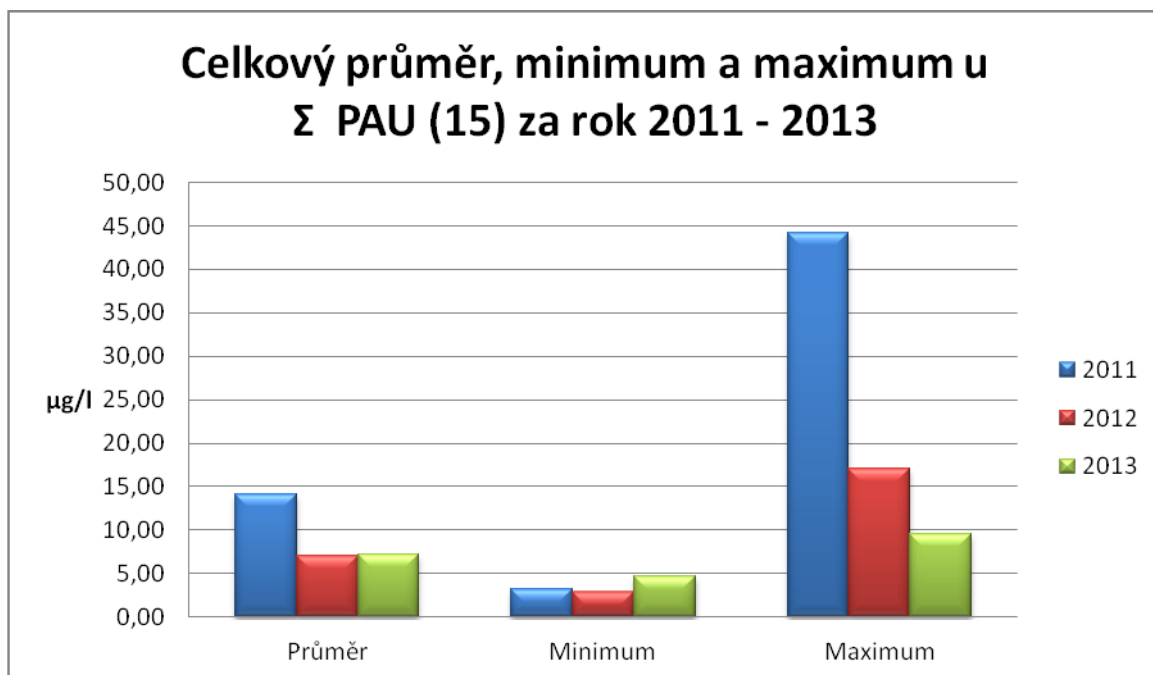
Graf 5: Časový vývoj koncentrace 15 sloučenin PAU v roce 2011



Graf 6: Časový vývoj koncentrace 15 sloučenin PAU v roce 2012

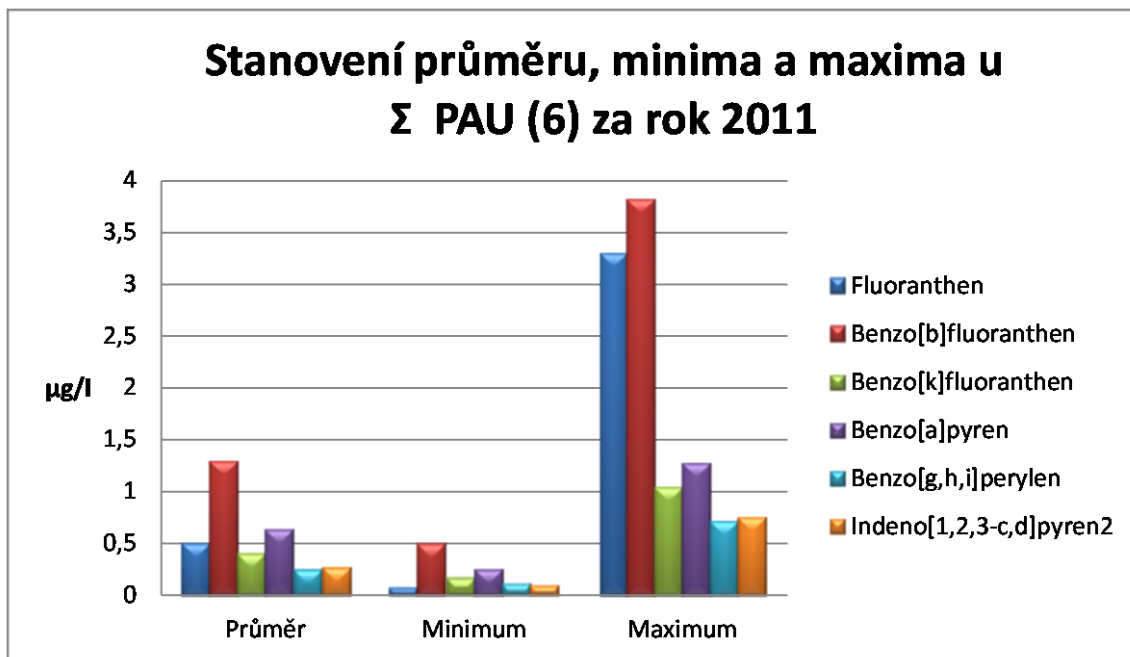


Graf 7: Časový vývoj koncentrace 15 sloučenin PAU v roce 2013

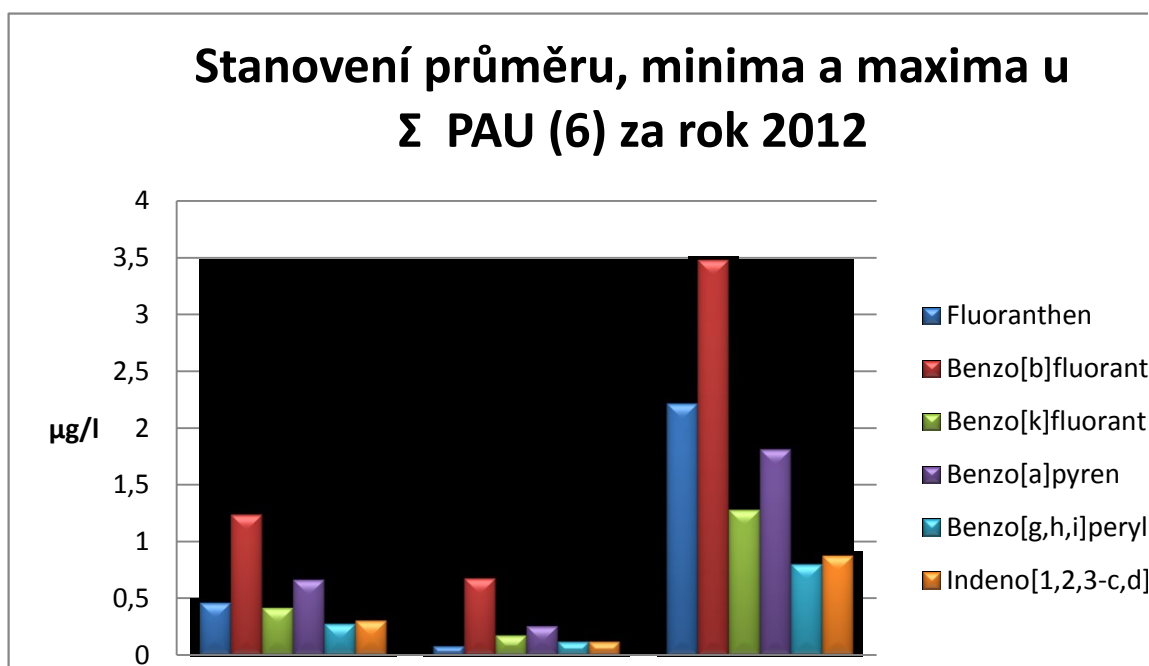


Graf 8: Stanovení průměru minima a maxima 15 sloučenin PAU

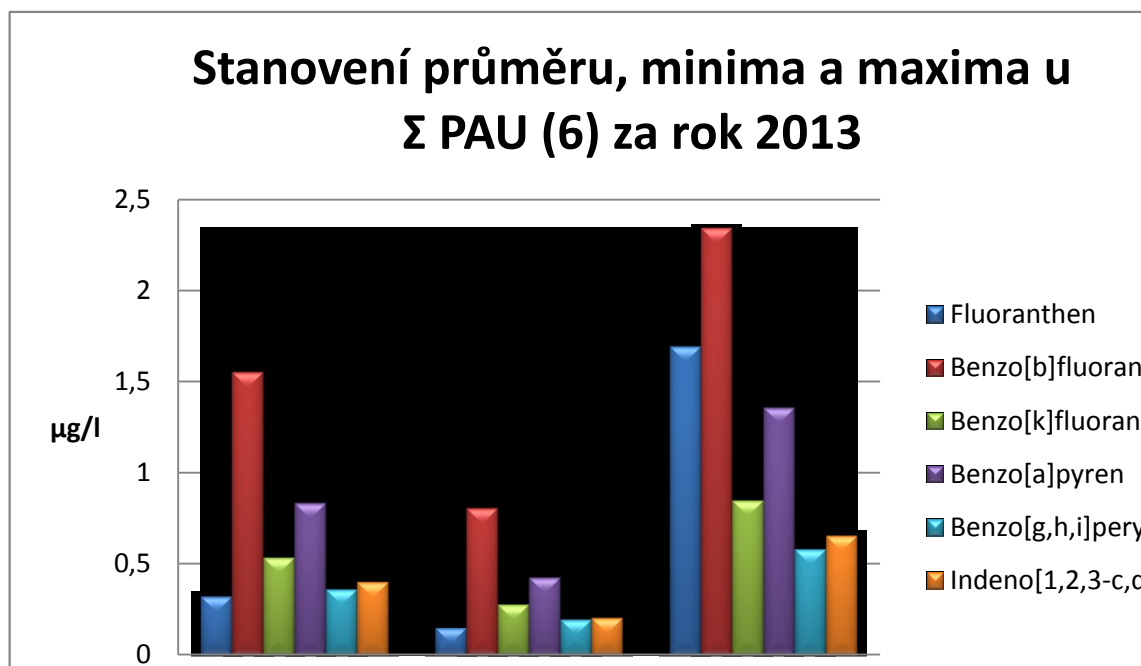
Z grafů 5-8 je opět velmi dobře viditelné, že během svého časového vývoje v letech 2011 – 2013 koncentrace PAU kolísají a svého maxima dosahují v roce 2011 a to ve dne 6.1, kdy koncentrace byla 44,232 µg/l. Naopak minimální koncentrace 2,862 µg/l je dosažena v roce 2012 ve dne 19.1.



Graf 9: Grafické vyjádření koncentrací jednotlivých sloučenin 6 PAU za rok 2011

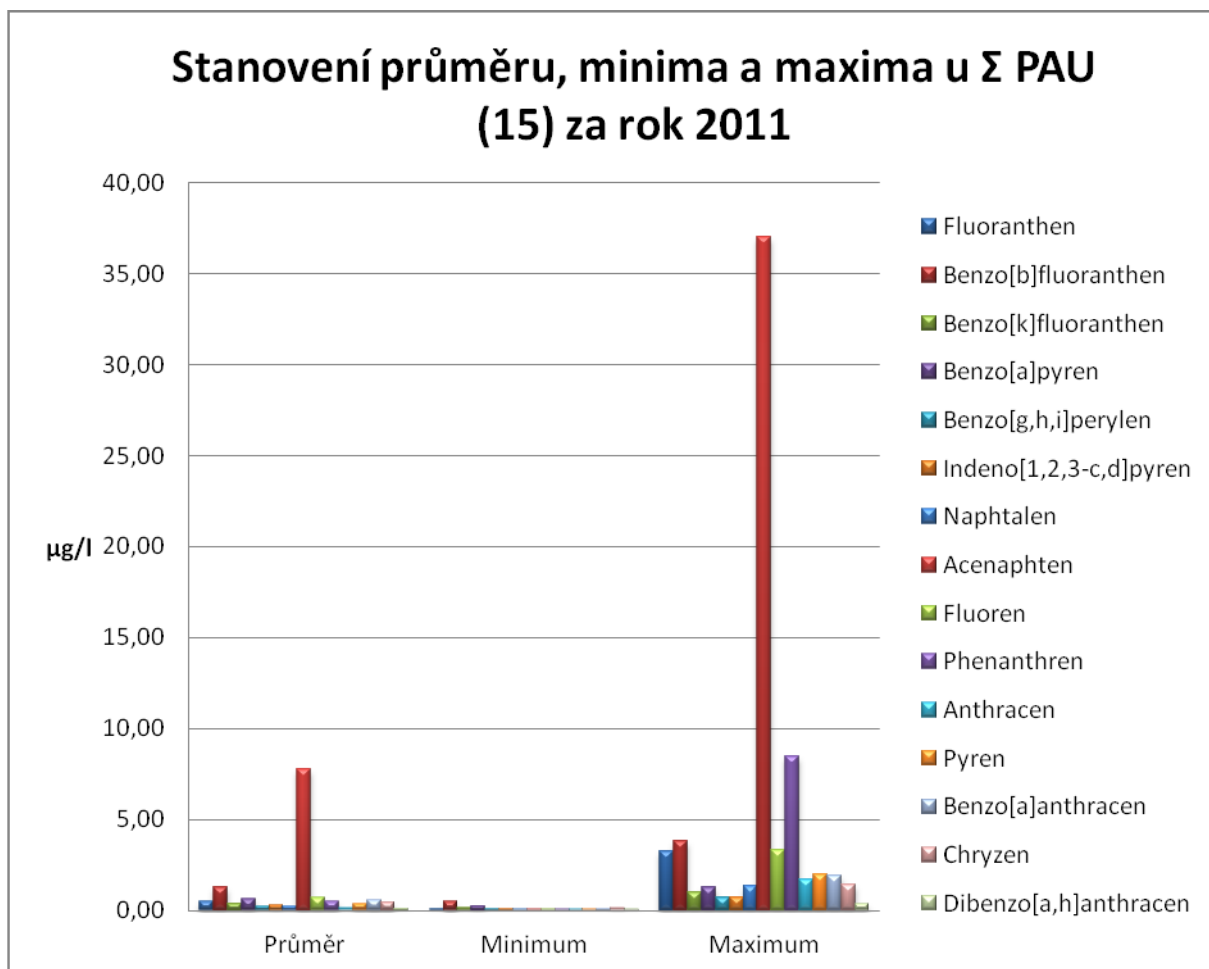


Graf 10: Grafické vyjádření koncentrací jednotlivých sloučenin 6 PAU za rok 2012



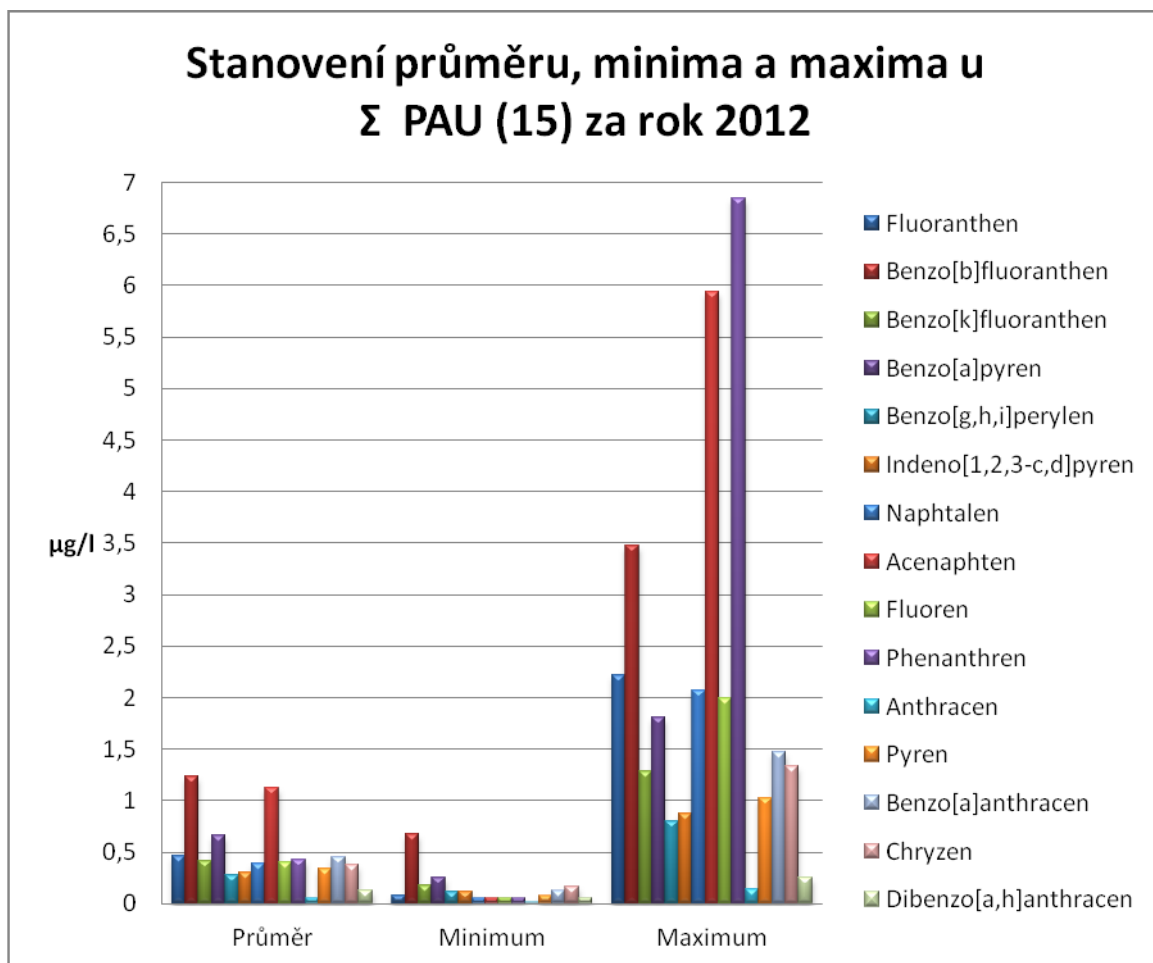
Graf 11: Grafické vyjádření koncentrací jednotlivých sloučenin 6 PAU za rok 2013

Z grafů 9-11 je patrné, že během časového vývoje v letech 2011 – 2013 převažuje sloučenina benzo[b]fluoranthén, dosahuje nejvyššího maxima s hodnotou 3,807 µg/l v roce 2011. Naopak nejméně zastoupenou sloučeninou je benzo[g,h,i]perylén s nejnižší koncentrací 0,105 µg/l v roce 2011.



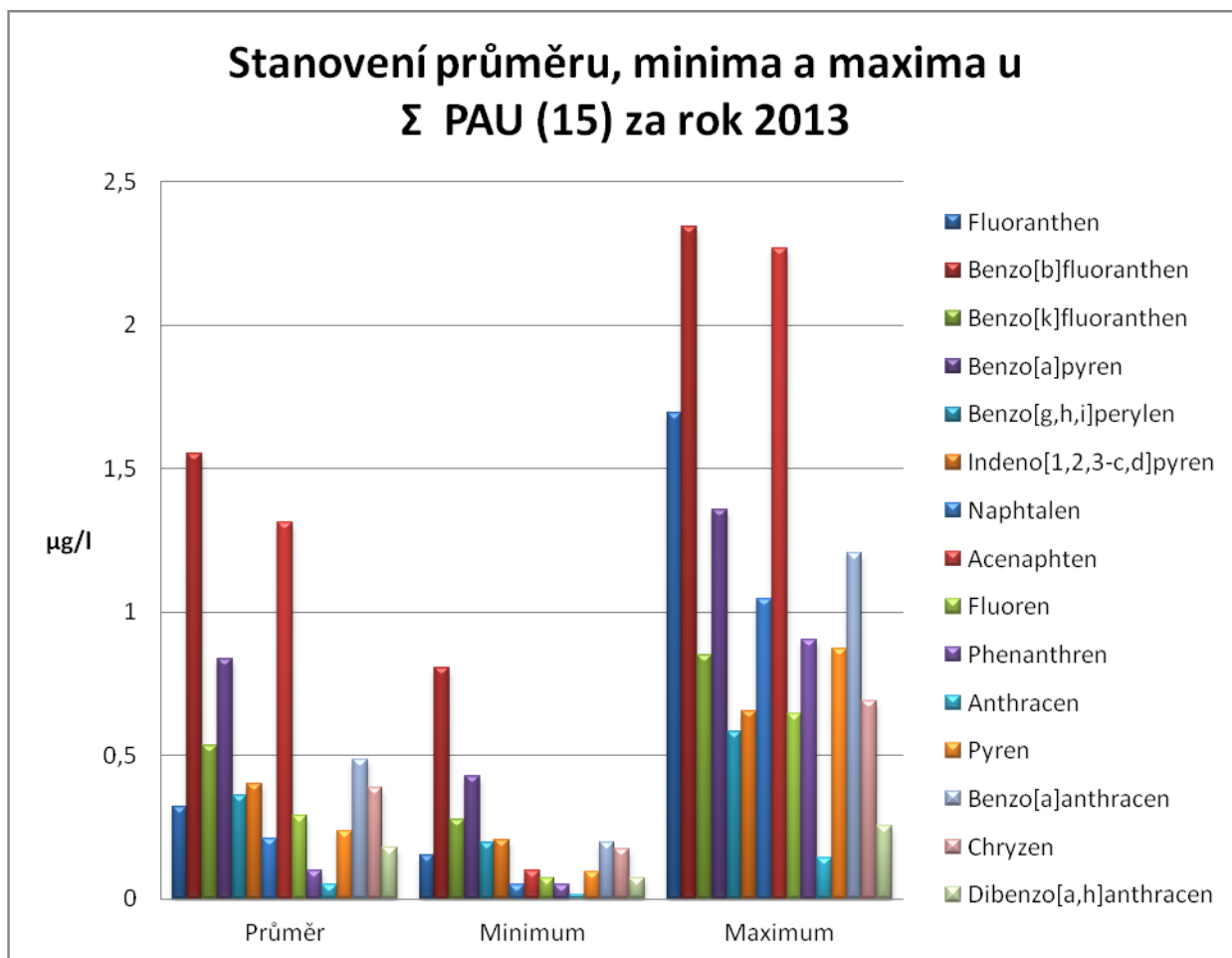
Graf 12: Grafické vyjádření koncentrací 15 sloučenin PAU za rok 2011

Graf znázorňuje Σ PAU 15 v $\mu\text{g/l}$. Nejvíce je zastoupen acenaften, koncentrace maxima dosahuje 37,00 $\mu\text{g/l}$. Nejméně zastoupenou sloučeninou je dibenzo[a,h]anthracen.



Graf 13: Grafické vyjádření koncentrací 15 sloučenin PAU za rok 2012

Graf 13 znázorňuje Σ PAU 15 µg/l. Nejvíce je zastoupen fenanthren, koncentrace maxima dosahuje 8,495 µg/l. Nejméně zastoupenou sloučeninou je dibenzo[a,h]anthracen.



Graf 14: Grafické vyjádření koncentrací 15 sloučenin PAU za rok 2013

Graf 14 znázorňuje Σ PAU 15 v $\mu\text{g/l}$. Nejvíce je zastoupen benzo[b]fluoranthen, koncentrace maxima dosahuje 2,342 $\mu\text{g/l}$. Naopak nejméně zastoupenou sloučeninou je anthracen.

5 DISKUZE

Měření koncentrací PAU ve výstupní odpadní fenolčpavkové vodě podniku ArcelorMittal a.s. je vyhodnoceno za časové období v letech 2011-2013. Míru znečištění jsem posuzovala dle platného Kanalizačního řádu města Ostravy. Hodnoty ze zpracovaných tabulek za jednotlivá období jsem graficky zpracovala a vyhodnotila.

Jak je patrné z grafu č. 1, kde je popsána Σ (6) PAU v odpadní vodě za rok 2011, koncentrace kolísají a nejvyšších hodnot dosahují v období od 27.1. do 9.6., kdy ve dne 17.3. byla naměřena koncentrace $7,881 \mu\text{g.l}^{-1}$. Od období 23.6. až do 21.12., mají hodnoty skoro stejný vývojový trend co se týče naměřených koncentrací. Z grafu č. 2 v roce 2012 je vidět, že hodnoty koncentrací Σ (6) PAU se snižují, jediný výkyv je vidět ve dne 30.8., kdy koncentrace dosahuje svého maxima s hodnotou $8,749 \mu\text{g.l}^{-1}$. Z grafu č. 3 v roce 2013 je vidět nejvyšší nárůst koncentrací v období od 23.5. do 1.8., kdy maxima bylo dosaženo ve dne 4.7. a to koncentrací $5,208 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Ve všech třech časových obdobích v letech 2011-2013, kdy byly hodnoceny Σ (6) PAU nebyl ani jednou překročen emisní limit daný Kanalizačním řádem, který je pro podnik ArcelorMittal Ostrava-Koksovna pro Σ (6) PAU max. $20 \mu\text{g.l}^{-1}$. Hodnoty koncentrací se pohybovaly hodně pod tímto emisním limitem a největšího maxima dosáhly ve dne 30.8., jak je patrné z grafu č. 4. Ve dne 21.7. dosáhly dokonce své minimální koncentrace $1,399 \mu\text{g.l}^{-1}$ a to v roce 2011.

Zvýšené koncentrace PAU nemusí pocházet jen z průmyslové výroby podniku ArcelorMittal, ale může být zde i sezonní závislost, kdy v období jarním může docházet ke splachu z okolního prostředí. V jarním období může být zvýšena četnost srážek a tím může docházet k ředění odpadní vody a snížení koncentrací PAU.

V dalších grafech 5-8, za období v letech 2011-2013 jsem hodnotila koncentrace pro Σ (15) PAU. Je opět dobře vidět, že koncentrace kolísají. V roce 2011 byla naměřena nejvyšší koncentrace 6.1. a to $44,233 \mu\text{g.l}^{-1}$. Jak je z grafu patrné, je zde opět dobře vidět, že koncentrace PAU dosahují nejvyšších hodnot ve dnech 6.1.-14.4. Pak mají koncentrace spíše trend se snižovat.

Z grafu č. 6 v roce 2012 byla nejvyšší koncentrace dosažena ve dne 24.5. a to $16,994 \mu\text{g.l}^{-1}$. Z grafu č. 7 v roce 2013 se koncentrace pohybují pod $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ a s menšími výkyvy

dosahují přibližně stejných hodnot. Z grafu č. 8 je tedy patrné, že největšího maxima bylo dosaženo v roce 2011 a to s koncentrací $44,233 \mu\text{g.l}^{-1}$. Naopak minimální koncentrace je dosaženo v roce 2012, a to $2,862 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Je zde dobře vidět, že koncentrace Σ (15) PAU se postupně snižují, velký podíl na tom má zavádění nových technologií ve výrobě, jak uvádím v závěru své práce a tím dochází i ke snižování těchto emisí v odpadní vodě.

V grafech 9-14 jsou vyhodnoceny průměry minima a maxima koncentrací jednotlivých složek PAU. Z grafů 9-11, kde jsou hodnoceny koncentrace Σ (6) PAU převažuje sloučenina benzo[b]fluoranthren, naopak nejméně zastoupen je benzo[g,h,i]perylene s nejnižší koncentrací $0,105 \mu\text{g.l}^{-1}$ v roce 2011. V grafech 12-14 převažuje acenaften s koncentrací $37,00 \mu\text{g.l}^{-1}$ v roce 2011 a v roce 2012 je nejvíce zastoupenou sloučeninou fenantren s koncentrací maxima $8,495 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Z grafů je dobře patrné, že od roku 2011, kdy Σ (15) PAU byla nejvyšší a to $44,223 \mu\text{g.l}^{-1}$, dochází k velmi výraznému snížení koncentrací PAU a to až na koncentraci $9,532 \mu\text{g.l}^{-1}$ v roce 2013. Velký podíl na snižování emisí PAU má zavádění nových technologií ve výrobě podniku ArcelorMittal Ostrava.

Důvodová závislost celkového obsahu PAU, natož jednotlivých PAU se nedá stanovit, protože na jejich obsah má vliv řádově několik faktorů provozní koksovny a koksochemie:

- a) složení a variabilita uhelné vsázky

- b) vlastní technologie koksování (koksovací doba, těsnosti komor, teplota podklenbového prostoru, typ baterie)

Míru znečištění pro Σ (6) PAU jsem vyhodnotila a posoudila dle platného Kanalizačního řádu a zjistila jsem, že ani v jednom sledovaném období od roku 2011-2013 nebyly překročeny limitní hodnoty, které jsou pro podnik ArcelorMittal stanoveny $20 \mu\text{g.l}^{-1}$. Zvýšené, nebo naopak snížené hodnoty koncentrací mohou být ovlivněny jednak charakterem a technologií výroby, tak i splachy z okolí (např. na jaře tání sněhu), nebo počasím, které byly v době odběrů (např. při dešti dochází k naředění odpadních vod) a tím ke snížení koncentrací PAU.

6 ZÁVĚR

Ochrana životního prostředí je neustále diskutovatelným tématem a PAU jsou největším polutantem nejen v oblasti vod, ale i v ovzduší a půdě.

Konkrétně podnik ArcelorMittal, kde se odebírají vzorky výstupní odpadní fenolčpavkové vody na stanovení PAU a je jeden z největších znečišťovatelů životního prostředí v Severomoravském kraji, vynakládá velkou snahu a nemalé prostředky, co se týče ochrany životního prostředí. A to nejen v oblasti ochrany vod, ale v neposlední řadě i co se týče ochrany ovzduší. Mezi největší ekologické akce v poslední době patří spuštění tkaninových filtrů na aglomeraci, které dokážou zachytit o 70% více prachu, který vzniká při spékání železné rudy (tzv. aglomeraci). Toto ekologické opatření dovede snížit roční hodnotu emisí prachu v provozu aglomerace až o 270 tun ročně. Další významným ekologickým projektem bylo v roce 2011 uvedení do provozu technologického zařízení kondenzace na koksochemii, která má zabránit úniku závadných látek do půdy a podzemní vody, tímto dokáže zabránit velkým ekologickým haváriím.

Hlavním cílem mé práce bylo seznámit se a porozumět problematice v oblasti měření PAU v odpadních vodách, konkrétně ve výstupní odpadní fenolčpavkové vodě BČOV, podniku ArcelorMittal Ostrava a.s. a určit, zda PAU vyhovují limitním podmínkám dle příslušné legislativy, které jsou uvedeny v Kanalizačním řádu města Ostravy.

V první části práce jsem se zaměřila na sledování PAU v hydrosféře, na jejich charakteristiku, zdroje v životním prostředí a také na legislativu, která je v současné době velmi důležitá.

V následující části mé práce jsem navázala na odběr a měření PAU ve výstupní fenolčpavkové odpadní vodě BČOV na závodě 10-Koksovna, podniku Arcelor Mittal. Stručně jsem charakterizovala závod 10-Koksovna a jeho produkty.

V poslední části práce jsem se zaměřila na srovnávání naměřených koncentrací ve výstupní odpadní fenolčpavkové vodě a to v období 2011-2013. Závěrem jsem zjistila, že naměřené hodnoty, které byly zpracovány do tabulek a vyhodnoceny v grafech během časového vývoje v letech 2011-2013 vyhovují limitním hodnotám stanoveným v Kanalizačním řádu města Ostravy a ani v jednom časovém období nedošlo k překročení limitní hodnoty, která je pro $\Sigma (6)$ PAU pro podnik Arcelor Mittal $\max 20 \mu\text{g.l}^{-1}$.

SEZNAM POUŽITÉ LITERURY

- [1] KUŽÍLEK, Vladimír. *POLYCYKLICKÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY V HYDROSFÉŘE*. Praha: Výzkumný ústav vodohospodářský T.G.Masaryka, 1994. ISBN 80-901181-6-X.
- [2] HOLOUBEK, Ivan. *Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) v prostředí*. Praha: Český ekologický ústav a Odbor ekologických rizik a monitoring MŽP ČR, 1996. ISBN 80-85087-44-8.
- [3] ČÍŽEK, Zdeněk. *POLYCYKLICKÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY(PAU): Sborník referátů ze semináře*. Praha: BIJO TC a.s, 1995.
- [4] YU, Ming-HO. *ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY: Biological and Health Effects of Pollutants*. 2. vyd. London: CRC press LLC, 2005, s. 178. ISBN 1-56670-670-X.
- [5] Acenaphthene. *US Environmental Protection Agency* [online]. 2013 [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: <http://www.epa.gov/wastes/hazard/wastemin/minimize/factshts/acnphthe.pdf>
- [6] Acenaphthylene. *US Environmental Protection Agency* [online]. 2013 [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: <http://www.epa.gov/wastes/hazard/wastemin/minimize/factshts/acnphthy.pdf>
- [7] Anthracen. *Integrovaný registr znečištění* [online]. 2013 [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/repository/latky/anthracen.pdf>
- [8] POLYCYKLICKÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY - PAU. *Registrpovinnosti* [online]. 2013 [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: <http://www.registrpovinnosti.com/df23h54/voda/registrlegislativy/PAU.pdf>
- [9] Benzo(g,h,i)perylene. *Integrovaný registr znečišťování* [online]. 2013 [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/repository/latky/benzoperylen.pdf>
- [10] Phenanthrene. *US Environmental Protection Agency* [online]. 2012 [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: <http://www.epa.gov/wastes/hazard/wastemin/minimize/factshts/phenanth.pdf>
- [11] Fluoranthene. *Integrovaný registr znečišťování* [online]. 2012 [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/repository/latky/fluoranthene.pdf>

- [12] Fluorene. *US Environmental Protection Agency* [online]. 2012 [cit. 2014-04-22].
Dostupné z:
<http://www.epa.gov/wastes/hazard/wastemin/minimize/factshts/flourene.pdf>
- [13] Chrysene. *Eco-USA* [online]. 1990 [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: <http://www.eco-usa.net/toxics/chemicals/chrysene.shtml>
- [14] Naftalen. *Integrovaný registr znečišťování* [online]. 2013 [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/repository/latky/naftalen.pdf>
- [15] WALKER, Colin Harold. *ORGANIC POLLUTANTS: An Ecotoxicological Perspective*. 2. vyd. London: CRC Press, 2012. ISBN 978-1-4200-6258-8.
- [16] Pyrene. *US Environmental Protection Agency* [online]. 2012 [cit. 2014-04-22].
Dostupné z:
<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/wastemin/minimize/factshts/pyrene.pdf>
- [17] HOLOUBEK, Ivan. *CHEMIE A SPOLEČNOST: Chemie životního prostředí*. Praha1: Státní pedagogické nakladatelství, 1990. ISBN 80-210-0105--4.
- [18] Směrnice 76/464/EHS o znečištění způsobeném určitými nebezpečnými látkami, vypouštěnými do vodního prostředí. *Ministerstvo životního prostředí* [online]. 2012 [cit. 2014-04-22]. Dostupné z:
[http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/smernice_znecistení_nebezpecne_latky/\\$FILE/OOV-76_464_EHS-19760504.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/smernice_znecistení_nebezpecne_latky/$FILE/OOV-76_464_EHS-19760504.pdf)
- [19] JOKLOVÁ, Daniela. *VYPOUŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD PODLE NAŘÍZENÍ VLÁDY č.82/1999 Sb.* Praha: Česká vědeckotechnická vodohospodářská společnost, 2000. ISBN 80-02-01357.
- [20] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60ES. *Rámcová směrnice EU pro vodní politiku* [online]. [cit. 2014-04-22]. Dostupné z:
http://heis.vuv.cz/data/spusteni/projekty/ramcovasmernice/dokumenty/eudir/EU_2000-60-EC_ce.pdf
- [21] Nařízení vlády č. 61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod: o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění nařízení

- vlády č. 229/2007 Sb. a nařízení vlády č. 23/2011 Sb.. *Ministerstvo životního prostředí* [online]. 2010 [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: [http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/pripustne_znecistení_vod_narizení/\\$FIL_E/OOV-NV_61_2003-20110610.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/pripustne_znecistení_vod_narizení/$FIL_E/OOV-NV_61_2003-20110610.pdf)
- [22] Zákon č.254/2001 Sb. o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon). *Tzb-info.cz* [online]. 2012 [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/pravni-predpisy/zakon-c-254-2001-sb-a-souvisejici-predpisy>
- [23] SLAVÍK, Ladislav a Martin NERUDA. *Voda v krajině*. Ústí nad labem: Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, 2007. ISBN 978-80-7044-882-3.
- [24] Polycyklické aromatické uhlovodíky(PAHs). *Arnika* [online]. 2010 [cit. 2014-04-23]. Dostupné z: <http://arnika.org/polycyklicke-aromaticke-uhlovodiky-pahs>
- [25] Závod 10 - Koksovna. *ArcelorMittal Ostrava a.s.: Závody* [online]. 2014 [cit. 2014-04-23]. Dostupné z: <http://ostrava.arcelormittal.com/o-spolecnosti/zavody-koksovna.aspx>
- [26] Vedlejší produkty- výrobní program. *ArcelorMittal Ostrava a.s.* [online]. 2012 [cit. 2014-04-24]. Dostupné z: <http://ostrava.arcelormittal.com/pdf/VedlejsiProdukty-VyrobníProgram.pdf>
- [27] KOZINA, Antonín a Miroslav PÍŠA. *KOKSÁRENSTVÍ*. Praha1: SNTL - Nakladatelství technické literatury, n. p., 1973.
- [28] *Vodní hospodářství závodu 10 - Koksovna*. Ostrava, 2010.
- [29] PITTER, Pavel. *HYDROCHEMIE*. 3. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. ISBN 80-03-00525-6.
- [30] Kanalizační řád. *VODÁRNA PLZEŇ a.s.* [online]. 2014 [cit. 2014-04-24]. Dostupné z: <http://www.vodarna.cz/kanalizacni-rad.html>
- [31] Vyhláška MZ č. 428/2001 Sb.kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích). *Ministerstvo životního prostředí* [online]. [cit. 2014-04-24]. Dostupné z:

[http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/4997A17B1D35FA65C1256D64003FD408/\\$file/428-2001.pdf](http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/4997A17B1D35FA65C1256D64003FD408/$file/428-2001.pdf)

- [32] *KANALIZAČNÍ ŘÁD: kanalizace pro veřejnou potřebu Statutárního města Ostravy*. 4. vyd. Ostrava, 2013.
- [33] *Provozní řád: Pro biologickou čistírnu odpadních vod na závodě 10 - Koksovna*. 3. vyd. Ostrava, 2012.
- [34] ČSN EN ISO 5667 - 1. *Jakost vod - Odběr vzorků - Část 1: Návod pro návrh programu odběru vzorků a pro způsoby odběrů vzorků*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2007.
- [35] ČSN EN ISO 5667 - 3. *Jakost vod - Odběr vzorků - Část 3: Návod pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2004.
- [36] ČSN EN ISO 5667 - 10. *Jakost vod - Odběr vzorků - Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1992.
- [37] ČSN ISO 5667 - 14. *Jakost vod - Odběr vzorků - Část 14: Pokyny pro zabezpečování jakosti odběrů vzorků vod a manipulaci*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2001.
- [38] ČSN ISO 28540. *Kvalita vod - Stanovení 16 polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) ve vodě- Metoda plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí (GC-MS)*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Typy uspořádání kondenzovaných benzenových jader [2]	4
Obrázek 2: Závod 10 – Koksovna [25]	13
Obrázek 3: Koksovna – Nádrže BČOV [Foto autor]	19
Obrázek 4: Zjednodušené schéma BČOV [33]	20
Obrázek 5: Vzorkovač Bühler [Foto autor]	24

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Fyzikálně – chemické vlastnosti PAU při teplotě 25°C [3].....	3
Tabulka 2: Emisní standardy PAU v průmyslových odvětvích.....	12
Tabulka 3: Stanovené množství a limity znečištění OV podniku AMO – Koksovna vypouštěných do kanalizace s odtokem na ÚČOV [32]	21

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1: Časový vývoj koncentrace 6 sloučenin PAU v roce 2011	27
Graf 2: Časový vývoj koncentrace 6 sloučenin PAU v roce 2012	28
Graf 3: Časový vývoj koncentrace 6 sloučenin PAU v roce 2013	28
Graf 4: Stanovení průměru, minima a maxima 6 sloučenin PAU	29
Graf 5: Časový vývoj koncentrace 15 sloučenin PAU v roce 2011	29
Graf 6: Časový vývoj koncentrace 15 sloučenin PAU v roce 2012	30
Graf 7: Časový vývoj koncentrace 15 sloučenin PAU v roce 2013	30
Graf 8: Stanovení průměru minima a maxima 15 sloučenin PAU	31
Graf 9: Grafické vyjádření koncentrací jednotlivých sloučenin 6 PAU za rok 2011	32
Graf 10: Grafické vyjádření koncentrací jednotlivých sloučenin 6 PAU za rok 2012	32
Graf 11: Grafické vyjádření koncentrací jednotlivých sloučenin 6 PAU za rok 2013	33
Graf 12: Grafické vyjádření koncentrací 15 sloučenin PAU za rok 2011	34
Graf 13: Grafické vyjádření koncentrací 15 sloučenin PAU za rok 2012	35
Graf 14: Grafické vyjádření koncentrací 15 sloučenin PAU za rok 2013	36

PŘÍLOHY

Příloha č. 1 – Stanovení PAU v odpadní vodě koksovny ArcelorMittal Ostrava a.s. – 2011

Příloha č. 2 - Stanovení PAU v odpadní vodě koksovny ArcelorMittal Ostrava a.s. – 2012

Příloha č. 3 - Stanovení PAU v odpadní vodě koksovny ArcelorMittal Ostrava a.s. – 2013